



RENORBIO

Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia

Produção de biossorvente magnetizado à base de biopolímeros do tipo polissacarídeo, para remoção de cromo (VI) de efluentes industriais

Antonio Wilson Macedo de Carvalho Costa

São Cristóvão – Sergipe

2017



RENORBIO

Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia

Universidade Federal de Sergipe

Produção de biossorvente magnetizado à base de biopolímeros do tipo polissacarídeo, para remoção de cromo (VI) de efluentes industriais

Antonio Wilson Macedo de Carvalho Costa

Tese apresentada como requisito para a obtenção do título de Doutor em Biotecnologia com ênfase na área de Biotecnologia Industrial.

ORIENTADOR:

Prof. Dr. Roberto Rodrigues de Souza –
Departamento de Engenharia Química,
UFS.

Área de Concentração: Biotecnologia
Industrial.

São Cristóvão – Sergipe

2017

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

C837p Costa, Antonio Wilson Macedo de Carvalho
Produção de biossorvente magnetizado à base de biopolímeros do tipo polissacarídeo, para remoção de cromo (VI) de efluentes industriais / Antonio Wilson Macedo de Carvalho Costa ; orientador Roberto Rodrigues de Souza. – São Cristóvão, 2017.
121 f. : il.

Tese (doutorado em Biotecnologia) – Rede Nordeste de Biotecnologia – RENORBIO, Universidade Federal de Sergipe, 2017.

1. Biotecnologia. 2. Coco – Subprodutos. 3. Biossorção. 4. Cromo. 5. Resíduos industriais – Aspectos ambientais. 6. Nanotecnologia. I. Souza, Roberto Rodrigues de, orient. II. Título.

CDU 606:66

ANTONIO WILSON MACEDO DE CARVALHO COSTA

**PRODUÇÃO DE BIOSSORVENTE MAGNETIZADO, A BASE DE
BIOPOLÍMEROS DO TIPO POLISSACARÍDEO, PARA REMOÇÃO
DE CROMO (VI) DE EFLUENTES INDUSTRIAIS**

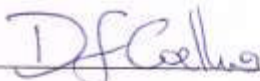
Tese apresentada à Rede Nordeste de Biotecnologia, na área de concentração em Biotecnologia Industrial, na linha de pesquisa de Bioprocessos, no Ponto Focal de Sergipe, na Universidade Federal de Sergipe, como um dos pré-requisitos para a obtenção do título de Doutor em Biotecnologia, aprovada pela Banca Examinadora em 25 de maio de 2017.

APROVADA POR:



Prof. Dr. Roberto Rodrigues de Souza

Universidade Federal de Sergipe / UFS / DEQ – Orientador



Dr. Diego Freitas Coelho

Universidade Federal de Sergipe / UFS / PNPD



Prof. Dr. Daniel Pereira da Silva

Universidade Federal de Sergipe / UFS / DEPRO



Prof. Dr. José Jailton Marques

Universidade Federal de Sergipe / UFS / DEAM



Prof. Dr. Jefferson Arlen Freitas

Universidade Federal de Sergipe / UFS / DEAM

*Aos meus pais, Wilson Costa (in memoriam) e
Maria Solange Macedo de Carvalho Costa (in
memoriam).*

AGRADECIMENTOS

“Quero, um dia, poder dizer às pessoas que nada foi em vão ...
que o amor existe, que vale a pena se doar às amizades, às
pessoas, que a vida é bela sim, e que eu sempre dei o melhor de
mim e que valeu a pena”

(Mario Quintana)

A pesquisa, o trabalho e a construção de uma tese de doutorado, por mais peculiar, individual, longa e árdua que seja, envolve a inestimável contribuição da inteligência, das mãos e dos corações de várias pessoas, profissionais solidários, competentes e acima de tudo, educadores e pesquisadores abnegados.

Agradecer a importância de cada um é quase impossível, mas a esperança de que a mensagem de gratidão seja reconhecida, serve de acalento e retribuição à essas contribuições.

Especial, agradecimento, gostaria de realizar às pessoas e suas instituições:

Ao meu orientador, Prof. Dr. Roberto Rodrigues de Souza, pela oportunidade, pela sua confiança, pela sua imensa paciência e profissionalismo; pelas reflexões e contribuições; por toda ajuda, disponibilidade, empenho, atenção e constante disposição em cooperar e trabalhar.

Ao Dr. Diego Freitas Coelho, a Dra. Anita Lima, ao jovem talento José Alexandre Aragão Melo ao aluno de iniciação científica Vitor Mariano Cordeiro e demais participantes do Laboratório de Biotecnologia Ambiental – LABAM da Universidade Federal de Sergipe – UFS, pela oportunidade de trabalhar com todos vocês, por disponibilizar toda a infraestrutura, equipamentos e reagentes indispensáveis para a pesquisa e, acima de tudo, por terem me brindado com suas amizades e serem mais que colegas de estudo e pesquisa.

Ao Prof. Dr. Marcelo Andrade Macêdo, pela discussões e disponibilidade dos Laboratórios de Pesquisa em Magnetometria do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe – UFS.

Ao Prof. Dr. Antonio Martins de Oliveira Júnior pela atenção e disponibilidade da estrutura e equipamentos do Departamento de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Sergipe, bem como a técnica Cristina Bani Correia por todo apoio, ajuda, suporte e gentileza na condução das etapas de secagem e liofilização das amostras.

Ao Prof. Dr. Carlos Alexandre Borges Garcia por todo apoio institucional, disponibilizando toda a estrutura dos Laboratórios de Pesquisa em Química Analítica do Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe – UFS, bem como ao doutorando, Silvânio Silvério Lopes da Costa, por todo apoio, ajuda, presteza e suporte na condução das análises de cromo dos testes cinéticos e de equilíbrio.

Ao Dr. Cochiran Pereira dos Santos, a Dra. Bruna Costa Andrade, ao doutorando Yvens Pereira dos Santos, por todo apoio, ajuda e suporte na condução das análises de magnetismo, difratometria e fluorescência de raios X, realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe – UFS.

Ao Prof. Dr. Edilson de Jesus Santos, pelas discussões, críticas e contribuições; pelo incentivo e constante apoio.

À minha amiga, Cláudia de Araújo Xavier e demais colegas do Instituto de Tecnologia de Pesquisas de Sergipe – ITPS, por todo apoio, ajuda e suporte na realização das análises dos efluentes líquidos produzidos nas sínteses realizadas na pesquisa.

Aos professores e funcionários da Rede Nordeste de Biotecnologia – RENORBIO, em especial ao Ponto Focal Sergipe, por todo o apoio, suporte, aprendizagem compartilhada e pela agradável convivência durante todo curso.

Ao advogado, Marcel Costa Fortes, do Sindicato Nacional dos Servidores Federais da Educação Básica, Profissional e Tecnológica do Instituto Federal de Sergipe, pelo acolhimento, aceite e sucesso na minha liberação, em juízo na Justiça Federal, em 1ª instância em Sergipe e 2ª instância em Recife (ainda que pelo curto período de um ano e onze meses), das atividades profissionais do Instituto Federal de Sergipe, me permitindo assim finalizar este doutorado.

Aos amigos e colegas do Instituto Federal de Sergipe pelo incentivo.

E, por fim e não menos importante:

À minha família, em especial às minhas filhas Victória Solange e Nathália, pelo amor incondicional e compreensão infindáveis às minhas ausências. À minha encantadora esposa Ingrid Novais, companheira de todas as horas, por seu amor e carinho, pelo entusiasmo, motivação, pelo constante estímulo, paciência, compreensão, esforço e apoio de toda ordem de grandeza, além de estar sempre presente, principalmente, nos momentos mais difíceis.

Aos meus irmãos, pelo exemplo de trabalho e dedicação à família.

Aos meus pais (*in memoriam*), pelo amor, pelos valores ensinados; pela força, pelo total apoio e estímulos sempre presentes.

A Deus, pela oportunidade e dom da vida, pela força e coragem para o trabalho, pelo estímulo e interesse ao estudo, pela vocação para a educação, pela humildade e dedicação ao crescimento profissional e, por promover todos esses encontros, nos últimos anos, me permitindo concluir mais uma etapa importante na vida, com realização e felicidade.

Todos são responsáveis pelo sucesso deste trabalho: MUITÍSSIMO OBRIGADO!

**Não é porque certas coisas são difíceis que nós não ousamos.
É justamente porque não ousamos que tais coisas são difíceis.**

Senêca

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	XII
LISTA DE TABELAS	XIV
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XV
RESUMO	XVII
ABSTRACT	XVIII
INTRODUÇÃO GERAL	19
OBJETIVOS	22
CAPÍTULO 1 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	
	23
1.1 - Meio Ambiente e Saúde: Ação Antropogênica dos Metais Pesados	
1.2 - Cromo: Propriedades, Toxicologia e Poluição	26
1.2.1 - Métodos Convencionais de Remoção do Cromo	29
1.3 - <i>Cocos Nucifera</i>: Estrutura e Reaproveitamento das Biomoléculas	32
1.4 - Nanopartículas Magnéticas: Propriedades, Síntese e Aplicação na Remoção de Metais Pesados	36
1.4.1 - Comportamento Magnético das Nanopartículas	39
1.5 - Bioissorção: Tecnologia Alternativa	45
1.5.1 - Bioissorventes: Materiais Inovadores para Bioissorção	49
1.5.2 - Mecanismos da Bioissorção	51
1.5.3 – Fatores da Bioissorção	52
1.5.4 – Modelos Matemáticos e Interpretação dos Mecanismos da Bioissorção	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

APRESENTAÇÃO DOS CAPÍTULOS 2, 3, 4 E 5	64
CAPÍTULO 2 – ARTIGO – Biosorption of Cr(VI) using Agroindustrial Residues	
COMPROVANTE DA SUBMISSÃO DO ARTIGO NO SINAFERM 2017	65
ABSTRACT	66
1. INTRODUCTION	66
2. MATERIAL AND METHODS	67
3. RESULTS AND DISCUSSION	68
4. CONCLUSION	69
6. REFERENCES	69
CAPÍTULO 3 – ARTIGO – Biosorption of Cr(VI) using Coconut Fibres from Agroindustrial Residues Magnetized by Magnetite Nanoparticles	
COMPROVANTE DA SUBMISSÃO DO ARTIGO NO JOURNAL OF ENVIRONMENTAL MANAGEMENT	70
ABSTRACT	71
1. INTRODUCTION	71
2. MATERIAL AND METHODS	72
3. RESULTS AND DISCUSSION	74
4. CONCLUSION	83
5. ACKNOWLEDGMENTS	84
6. REFERENCES	84
CAPÍTULO 4 – ARTIGO – Biossorção de cromo hexavalente, Cr(VI), em Fibra de <i>Cocos nucifera</i> Magnetizada: Avaliação da Capacidade de Saturação e Estudo Cinético	
RESUMO	86
ABSTRACT	87
1. INTRODUÇÃO	87
2. MATERIAIS E MÉTODOS	89
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	92

4. CONCLUSÃO	103
5. AGRADECIMENTOS	104
6. REFERÊNCIAS	104
 CAPÍTULO 5 – PATENTE – PRODUÇÃO DE BIOSSORVENTE MAGNETIZADO À BASE DE BIOPOLÍMEROS DO TIPO POLISSACARÍDEO, PARA REMOÇÃO DE CROMO (VI) DE EFLUENTES INDUSTRIAIS	
1. COMPROVANTE DE DEPÓSITO DE PEDIDO DE PATENTE JUNTO AO INPI	107
2. RELATÓRIO DESCRITIVO	109
3. FIGURAS	112
4. REIVINDICAÇÕES	115
5. RESUMO	118
CONCLUSÃO GERAL	119
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	121

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Figura 1: Diagrama de especiação do cromo (adaptado Zheng <i>et al.</i> 2011)	27
Figura 2: Estrutura do <i>Cocos nucifera</i> (autor 2015)	33
Figura 3: Referência de comparação do tamanho dos nanomateriais com outros materiais comuns	37
Figura 4: Ilustração de tipos de nanoestruturas	39
Figura 5: Representação dos momentos magnéticos atômicos	40
Figura 6: Representações esquemáticas dos domínios magnéticos com regiões com grupos de dipolos magnéticos	41
Figura 7: Ilustração dos arranjos dos dipolos para o ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo	42
Figura 8: Resposta magnética associada às diferentes classes de materiais magnéticos	43
Figura 9: Representação esquemática da comparação de uma nanopartícula supermagnética mono-domínio magnético com uma nanopartícula maior de óxido de ferro multidomínio magnético	43
Figura 10: Esquema ilustrando o comportamento das nanopartículas superparamagnéticas na presença e na ausência de um campo magnético externo	44
Figura 11: Diagrama esquemático de um processo de bioadsorção (adaptado BASCI <i>et al.</i> , 2004)	48
Figura 12: Mecanismos de bioadsorção (adaptado SUD <i>et al.</i> , 2008)	52

CAPÍTULO 2 – Biosorption of Cr(VI) using Agroindustrial Residues

Figure 1: Experimental Absorption Capacity (biosorption) of biomasses in fiber form (1 cm) and powder (2.36 mm) at pH 7 (phosphate buffer), at room temperature, at rest, with initial concentration of the Cr(VI) solution in 5.0×10^{-1} g/L, mass of the adsorbents in 1.0×10^{-1} g	68
Figure 2: Experimental data of the pH effect on the adsorption capacity (biosorption) of the biomass powders (2.36 mm), at room temperature, at rest, with initial concentration of Cr(VI) at 5.0×10^{-1} g/L, mass of the adsorbents at 1.0×10^{-1} g	68

CAPÍTULO 3 – Biosorption of Cr(VI) using Coconut Fibres from Agroindustrial Residues Magnetized by Magnetite Nanoparticles

Figure 1: Hysteresis Curve for the magnetised fibre	75
--	----

Figure 2: Point of Zero Charge for both magnetised and in natura fibre	76
Figure 3: pH effect on adsorbent capacity for both magnetised and in natura fibre	77
Figure 4: Adsorption capacity over time for both magnetised and in natura fibre at pH 2, optimal value, 28°C, orbital shaker at 200 RPM, 100 <i>mmmm·LL</i> –1 of Cr(VI), and 500 mg of fibres	78
Figure 5: <i>Cocos nucifera in natura</i> fibre's micrographies with a 100x, 500x, 1000x magnification	79
Figure 6: Magnetised <i>Cocos nucifera</i> fibre's Micrographies with a 1000x, 2000x zoom magnitude	79
Figure 7: Magnetised fibre micrography with a magnification of 1000x and 10µm (A) and 2µm (B) scales	80
Figure 8: Energy-dispersive X-ray spectroscopy for both magnetised (A) and in natura (B) fibres	80
Figure 9: Micrographies for both in natura and magnetised fibres after adsorption with a magnification of 1000x	81
Figure 10: Diffractograms for both in natura (A) and magnetised (B) fibres before and after Cr(VI) adsorption	81

CAPÍTULO 4 – Bioissorção de cromo hexavalente, Cr(VI), em Fibra de *Cocos nucifera* Magnetizada: Avaliação da Capacidade de Saturação e Estudo Cinético

Figura 1: Micrografias ampliação de 1000x da fibra IN (a) e da fibra MZ (b)	92
Figura 2: Micrografias da fibra MZ com ampliação de 4000x (a) e espectro de EDS da fibra MZ (b)	92
Figura 3: Espectros de absorção no infravermelho da fibra IN e fibra MZ	93
Figura 4: Espectros de absorção no infravermelho da fibra IN e fibra MZ após processo de bioissorção do cromo hexavalente, Cr(VI)	95
Figura 5: Determinação dos parâmetros da bioissorção: (a) pH, (b) tamanho das partículas, (c) massa do adsorvente e (d) velocidade de agitação, conforme condições experimentais da tabela 1	97
Figura 6: Isotermas de bioissorção de Cr(VI) na Fibra IN, na temperatura de 28°C, pH = 2; tamanho das partículas entre 4,75 a 2,36 mm (ASTM 4), massa das fibras de 500 mg e velocidade de 200 RPM	98
Figura 7: Isotermas de bioissorção de Cr(VI) na Fibra MZ, na temperatura de 28°C, pH = 2; tamanho das partículas entre 4,75 a 2,36 mm (ASTM 4), massa das fibras de 500 mg e velocidade de 200 RPM	99
Figura 8: Curvas Cinéticas da Bioissorção de Cr(VI) na fibra IN	100
Figura 9: Curvas Cinéticas da Bioissorção de Cr(VI) na fibra MZ	101

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Tabela 1: Exemplos de contaminação por metais pesados em ecossistemas	24
Tabela 2: Limites máximos aceitáveis de alguns metais em águas	24
Tabela 3: Padrões e valores orientadores do cromo, definidos pelo CONAMA	25
Tabela 4: Caracterização química do pó e da fibra do <i>Cocos nucifera</i>	34
Tabela 5: Composição química (%) das biomoléculas do <i>Cocos nucifera</i>	35
Tabela 6: Biossorventes utilizados para remoção de cromo (VI)	50
Tabela 7: Quadro comparativo da adsorção física e química	54

CAPÍTULO 3 – Biosorption of Cr(VI) using Coconut Fibres from Agroindustrial Residues Magnetized by Magnetite Nanoparticles

Table 1: Fibres Crystallinity Index (IC) following method described by Segal et al. (1959)	82
Table 2: Diffraction peaks for magnetised fibre and for the magnetite standard (JCPDS–ICDD19-629)	82
Table 3: <i>Cocos nucifera</i> fibres composition results, analysed both before and after the magnetization and biosorption processes	83

CAPÍTULO 4 – Biossorção de cromo hexavalente, Cr(VI), em Fibra de *Cocos nucifera* Magnetizada: Avaliação da Capacidade de Saturação e Estudo Cinético

Tabela 1: Condições experimentais dos ensaios preliminares de biossorção	90
Tabela 2: Análise de Brunauer, Emmet e Teller (B.E.T) das fibras IN e MZ	93
Tabela 3: Análise termogravimétrica das fibras IN e MZ	96
Tabela 4: Composição dos metais presentes nas fibras IN e MZ	96
Tabela 5: Parâmetros isotérmicos de biossorção de Langmuir e Freundlich para Cr (VI) na fibra IN e MZ a temperatura de 28°C, pH 2; tamanho das partículas entre 4,75 a 2,36 mm (ASTM 4), massa das fibras de 500 mg e velocidade de 200 RPM	99
Tabela 6: Parâmetros Cinéticos calculados a partir do modelo de 1ª ordem	101
Tabela 7: Parâmetros Cinéticos calculados a partir do modelo de 2ª ordem	102
Tabela 8: Valores de recuperação de Cr(VI) a temperatura de 28°C	102
Tabela 9: Valores de recuperação de Cr(VI) a temperatura de 40°C	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$: oxiânion dicromato
 $(\text{CrO}_4)^{2-}$: oxiânion cromato
 $(\text{HCrO}_4)^-$: ânion hidrogeno cromato
 $^{\circ}\text{C}$: temperatura, em grau Celsius ou centígrados
 μ_0 : permeabilidade do espaço livre
 $1/n$: constante indicativa da intensidade da adsorção (adimensional)
B: constante relacionada com a energia de interação com a superfície (adimensional)
b: constante relacionada com a energia livre de adsorção (adimensional)
bulk: meio físico-químico em que se encontra a nanopartícula
C: concentração de equilíbrio do adsorbato na solução (mg L^{-1} ou mol L^{-1})
 C_e : concentração de equilíbrio do soluto na solução (mg L^{-1})
CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cr(III): cátions de cromo no estado de oxidação +3
Cr(VI): cátions de cromo no estado de oxidação +6
 Cr^{50} : isótopo da espécie química cromo de número atômico 50
 Cr^{52} : isótopo da espécie química cromo de número atômico 52
 Cr^{53} : isótopo da espécie química cromo de número atômico 53
 Cr^{54} : isótopo da espécie química cromo de número atômico 54
 C_s : concentração de saturação do adsorbato (mg L^{-1})
DBO: demanda bioquímica de oxigênio
DQO: demanda química de oxigênio
EMBRAPA: Empresa Brasileira de Produtos Agropecuários
EPA: Environmental Protection Agency
 Fe^{2+} : cátions de ferro no estado de oxidação +2
 Fe^{3+} : cátions de ferro no estado de oxidação +3
 Fe_3O_4 : magnetita
g/kg: grama por kilograma
g/mL: grama por mililitro
g: número adimensional nomeado por expoente de Redlich-Peterson
 H/T : razão entre o campo magnético e a temperatura
h: hora
 H_2CrO_4 : ácido crômico
 H_2S : ácido sulfídrico ou sulfeto de hidrogênio (gás sulfídrico)
IARC: Agência Internacional de Pesquisa em Câncer
K: elemento químico potássio
 K_a : constante de acidez
 K_f : constante da taxa de pseudoprimeira ordem
 K_F : constante indicativa da capacidade de adsorção relativa do adsorvente (mg g^{-1})

k_s : constante da taxa de pseudosegunda ordem

LD: dose letal

M.O: matéria orgânica

m/V: momento magnético por unidade de volume

M : módulo de magnetização

m^3 : metros cúbicos

mg/kg: miligrama por kilograma

mg/L: miligrama por litro

mg/L: miligrama por litro

n: ordem fracionária de reação relacionada ao mecanismo de adsorção

nm: nanometro

pH: potencial hidrogênio iônico

pKa: logaritmo do inverso da constante de acidez K_a

ppb: partes por bilhão

ppm: partes por milhão

Q_L : capacidade de adsorção na monocamada ($mg\ g^{-1}$)

Q_e : quantidade de soluto adsorvido por unidade de peso do adsorvente ($mg\ g^{-1}$)

Q_t : quantidade de adsorbato removido em um dado tempo t

t: tempo de contato

Zn: elemento químico zinco

χ : susceptibilidade magnética volumétrica

$\mu g/L$: micrograma por litro

μm : micrometro

RESUMO

O crescimento das atividades antrópicas, sobretudo o desenvolvimento industrial e o crescimento das cidades têm como consequência o aumento do descarte de metais pesados no ambiente com destaque para o cromo hexavalente, Cr(VI), demandando, urgentemente, novos processos para remoção destes poluentes, dentre os quais os processos adsorptivos, que são o foco do presente trabalho. A biossorção tem se destacado como uma técnica eficaz, econômica, de alta seletividade e baixo consumo energético. O objetivo principal desse trabalho é a produção de um biossorbente a partir de rejeitos agrícolas de fibra de *Cocos nucifera* com propriedades superparamagnética, capaz de adsorver íons de cromo hexavalente, Cr(VI), facilmente aplicável as indústrias, como uma alternativa técnica e econômica viável, ampliando as estratégias de controle de poluentes e minimizando os impactos ambientais. Com essa finalidade foram propostas rotas de síntese de coprecipitação de nanopartículas (NPs) de magnetita, em baixas concentrações, promovendo propriedade magnética à biomassa das fibras do *Cocos nucifera*. No processo de biossorção dos íons cromo hexavalente, Cr(VI), foram avaliadas as condições de saturação (equilíbrio) e os parâmetros cinéticos para determinar a capacidade máxima de remoção e o tempo de equilíbrio da biossorção, além das condições ótimas de pH, concentração inicial e carga dos biossorbentes, tamanho das partículas (granulometria), velocidade de agitação e temperatura, definindo os modelos de equilíbrio e as constantes cinéticas. Os biossorbentes foram caracterizados pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS), espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), difratometria de raios-X (EDX), fluorescência de raios-X por energia dispersiva (FR-X/WD), análise termogravimétrica (TGA), medidas de magnetização, análise do ponto de carga zero (pCZ) e análise superficial específica pelo método de Brunauer, Emmet e Teller (B.E.T). O lixiviado, efluente obtido na produção das fibras magnetizadas, foi caracterizado pelas determinações da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT) e pH. Como resultado da caracterização dos biossorbentes e dos cálculos dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio, foi possível sugerir os principais mecanismos do processo de biossorção, facilitando uma possível aplicação em escala industrial, remediando sérios problemas ambientais.

Palavras-chave: *Cocos nucifera*, cromo hexavalente, Cr(VI), biossorção, rejeitos agroindustriais, nanopartículas magnéticas.

ABSTRACT

The growth of anthropogenic actions, especially industrial development and urbanization, has increased the release of heavy metals in the environment, including hexavalent chromium, Cr (VI), requiring, as a matter of urgency, new processes for pollutants removal, among which are the adsorption processes, which are the focus of this work. Biosorption is an efficient, economical, high selectivity and low energy consumption technique. The main objective of this work was the production of a biosorbent from the crop residues of *Cocos nucifera*, enhancing it with superparamagnetic properties, as a viable technical and economical alternative, able to adsorb hexavalent chromium ions, Cr (VI), applicable to the treatment of industrial wastewater, expanding pollution control strategies and minimizing environmental impacts. Thus, low concentration coprecipitation routes for the synthesis of nanoparticle (NPs) were proposed, conveying magnetic property to the *Cocos nucifera* biomass. During the biosorption of hexavalent chromium ions, Cr (VI), the saturation conditions (equilibrium) and the kinetic parameters were evaluated to determine the maximum removal capacity and equilibrium time for the biosorption, besides the optimum conditions for pH, initial concentration, biosorbent content, particle size (grain size), stirring velocity and temperature, providing the fitting of equilibrium models and kinetic constants determination. The biosorbents were characterized by scanning electron microscopy techniques with dispersive energy spectroscopy (SEM/EDS), Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR), X-ray diffraction (EDX), X-ray fluorescence with dispersive energy (FR-X/WD), thermogravimetric analysis (TGA), magnetization measurements, zero load point analysis (pCZ), and specific surface analysis through the Brunauer, Emmet and Teller (BET) method. The leachate effluent obtained in the production of the magnetized fibers was characterized through the parameters biochemical oxygen demand (BOD), chemical oxygen demand (COD), total organic carbon (TOC) and pH. The characterization of biosorbents and the determination of kinetic and equilibrium parameters provided the main mechanisms of the biosorption process, giving arise to a possible application on an industrial scale, helping to solve serious environmental problems.

Key words: *Cocos nucifera*, hexavalent chromium, Cr (VI), biosorption, agroindustrial residues, magnetic nanoparticles.

INTRODUÇÃO

O crescimento urbano e o acelerado desenvolvimento tecnológico e industrial vêm, a cada dia, aumentando o consumo dos recursos naturais e a geração de rejeitos que impactam o meio ambiente, além de provocar, em muitos casos, problemas de saúde pública e de qualidade de vida da população (HORRIGAN *et al.*, 2002; NRIAGU, 1990). Nesse contexto, a comunidade científica desenvolve pesquisas de novas técnicas de prevenção e controle da poluição, de forma a oferecer, ou recuperar, ao homem a possibilidade de uso e ou reuso de vários recursos naturais (GARETTI & TAISCH, 2012).

No Brasil, o déficit de tratamento de esgotos e a geração de rejeitos, de diversas composições e quantidades, não deixa dúvidas quanto à necessidade de pesquisar e aplicar técnicas de baixo custo na implantação e operação de tratamentos de efluentes líquidos e resíduos sólidos (SOUZA, 2014). É urgente que todos possam perceber a ordem de grandeza em que situa a questão ambiental para se verificar como esse problema é grave para a sustentabilidade (MCKINNON *et al.*, 2015; ÜNLÜ & ERSOZ, 2007).

A garantia do futuro das próximas gerações repousa na necessidade imperiosa e inadiável de uma total revisão do comportamento humano face aos recursos naturais, visando uma melhor utilização de matérias-primas e produtos incorporando os conceitos de reciclagem e reuso (ACKERMAN, 2013; MICHELINI & RAZZOLI, 2004).

A poluição interfere na integridade e manutenção dos recursos naturais que conservam a vida na biosfera, impactando significativamente o meio ambiente. O descarte de poluentes sem um tratamento adequado altera o equilíbrio dos ecossistemas, destruindo sua capacidade de auto regulação e renovação (FISCHMAN, 1992). Esses dejetos ou resíduos resultam de atividades humanas, muitos decorrentes de um processo industrial ou agroindustrial, na forma dos mais diversos tipos e quantidades de rejeitos com as mais diferentes espécies tóxicas, como por exemplo: metais, corantes, pesticidas, herbicidas, fungicidas todos apresentando relevantes toxicidades. Outro grave problema reside no fato de que a maioria dos resíduos vão, naturalmente, se acumulando nas águas (DIXIT *et al.*, 2015).

Dentre esses poluentes os metais pesados têm gerado uma grande preocupação. Embora alguns deles sejam biogénicos, ou seja, sua presença ser essencial ao funcionamento de algumas rotas metabólicas, muitos são tóxicos e provocam sérios problemas à saúde humana, mesmo se ingeridos em pequenas concentrações (FU & WANG, 2011). Além disso, os metais presentes nos efluentes reduzem a capacidade autodepurativa das águas devido à ação tóxica que eles exercem sobre os microrganismos. Esses microrganismos são os responsáveis pela regeneração das águas através da decomposição dos metais que nelas são lançadas, evitando o processo de eutrofização (VRIES *et al.*, 2013).

De uma forma geral, os metais se destacam dos outros poluentes devido ao fato de serem facilmente absorvidos e bioacumulados por plantas e animais. Os resíduos contendo essas espécies se alastram por cadeias alimentares apresentando uma grande mobilidade em ecossistemas contaminados (FÖRSTNER & WITTMANN, 2012). Os metais pesados são tóxicos e, portanto, são considerados como um problema à saúde pública, devido ao fato de serem substâncias não biodegradáveis ao longo do tempo (GAUR *et al.*, 2014). Dessa forma, os metais permanecem no meio ambiente na forma de diferentes espécies, tais como íons, compostos iônicos, óxidos ou sulfetos. As variadas formas nas quais os metais são encontrados conferem aos mesmos diferentes níveis de biodisponibilidade e toxicidade (OKORO *et al.*, 2012). A contaminação por íons metálicos causa prejuízos à saúde dos organismos vivos por danificar a estrutura das proteínas formadoras das enzimas metabólicas. Esses íons metálicos reagem com os átomos de enxofre de grupos sulfidrilas (-SH) deslocando átomos de hidrogênio e ocasionando a destruição das ligações de dissulfetos responsáveis pela estrutura tridimensional de proteínas (WALKER *et al.*, 2012). O resultado dessas interações é a interrupção dos processos metabólicos, levando à falência total ou parcial do funcionamento dos órgãos contaminados (YANG *et al.*, 2008). Estas espécies metálicas quando dispostas em diversos efluentes, mesmo em pequenas concentrações, podem se acumular no leito dos sedimentos, no meio aquático, apresentando-se, geralmente, na forma dissolvida (íons simples ou complexos, quelatos organometálicos não ionizados ou complexados etc.), ou ainda, como partículas em suspensão (hidróxidos, óxidos, silicatos etc.), podendo alcançar elevadas concentrações, particularmente nos locais próximos ao ponto de descartes dos efluentes (EMAMVERDIAN *et al.*, 2015).

Os seres humanos ficam, assim, susceptíveis de ingerir estes metais na comida e/ou água, já que existe uma ligação indispensável nas cadeias alimentares da vida vegetal e da vida animal (KORYCKA-DAHL & RICHARDSON, 1980).

A intoxicação por cada metal pode provocar um conjunto específico de sintomas e um quadro clínico próprio (DURUIBE *et al.*, 2007). A presença de cromo, dependendo do estado de oxidação e da concentração pode ser considerado tóxico ou micronutriente (BRUM *et al.*, 2010). O crômio (III) é reconhecido como um elemento essencial no metabolismo de carboidratos e lipídeos, com papel fundamental no mecanismo de ação da insulina (DAVIS & VINCENT, 1997). A quantidade recomendada de cromo (III) diária é de 50 a 200 mg e, a falta desse elemento na alimentação pode causar sérias complicações na saúde, como diabetes e problemas cardiovasculares (VINCENT, 2000). Ao contrário do íon trivalente, os compostos de cromo (VI) são classificados como compostos mutagênicos e carcinogênicos (BEYERSMANN & HARTWIG, 2008; FLORA, 2000).

O grau de toxicidade do cromo pode variar com seu estado de oxidação. Os compostos de cromo (VI) são considerados muito tóxicos, causando danos no fígado e rins, dermatites alérgicas crônicas, problemas respiratórios, dentre outros, levando até

mesmo a morte (SMITH *et al.*, 2003).

Nesse contexto, faz-se necessário o estudo de novas pesquisas, técnicas e processos de remoção destas cargas poluidoras dos efluentes industriais, especificamente em relação ao cromo (VI), de forma eficaz, econômica, com alta seletividade, além de um baixo consumo energético. Assim, esse projeto propõe à produção de um biossorvente inovador, constituído por uma matriz à base de biomoléculas provenientes de rejeitos agroindustriais de *Cocos nucifera* com características magnéticas, pela incorporação de nanopartículas de magnetita, capaz de adsorver íons crômio (VI) de efluentes, facilmente aplicável às indústrias, como uma alternativa técnica e econômica viável, ampliando as estratégias de controle de poluentes e minimizando os impactos ambientais.

Ao reutilizar a biomassa proveniente dos rejeitos agroindustriais de *Cocos nucifera*, como fonte de matérias-primas, será possível reduzir a quantidade descartada para aplicação em processos de adsorção, a baixo custo e fácil operação, de outro contaminante, integrando as técnicas de separação física, química e magnética, viabilizando uma alternativa técnica para sistemas de tratamento de efluentes industriais, evitando a contaminação da biota por cromo (VI), bem como o surgimento de doenças hídricas, relacionadas à presença do metal tóxico Cr(VI), sem geração de resíduos secundários, bem como a melhoria da qualidade da água e a preservação ambiental.

OBJETIVO GERAL

Produzir um bioissorvente magnético à base de biopolímeros do tipo polissacarídeo, para remoção de cromo hexavalente, Cr(VI), de efluentes industriais.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o resíduo agroindustrial de *Cocos nucifera* quanto à morfologia e à estrutura das biomoléculas como potencial adsorvente do metal tóxico cromo hexavalente, Cr(VI);
- Realizar a síntese por coprecipitação das nanopartículas nas fibras da biomassa do *Cocos nucifera*;
- Caracterizar o bioissorvente magnético produzido quanto ao magnetismo, à morfologia, à estrutura e à capacidade de adsorção de cromo hexavalente, Cr(VI);
- Estudar o mecanismo da bioissorção do cromo hexavalente, Cr(VI), em sistemas de batelada, em soluções sintéticas, determinando o desempenho dos bioissorventes para atendimento à legislação ambiental;
- Estudar os parâmetros cinéticos de remoção de cromo hexavalente, Cr(VI), em sistemas de batelada, em soluções sintéticas;
- Determinar o modelo matemático descritivo do processo de adsorção do bioissorvente magnético com base nos dados experimentais, aplicável às isotermas de equilíbrio de adsorção;
- Analisar o impacto ambiental do lixiviado obtido na produção do bioissorvente magnetizado.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1 – Meio Ambiente e Saúde: Ação Antropogênica dos Metais Pesados

O aumento das atividades industriais e o manejo inapropriado de resíduos e efluentes, a quantidade e a disponibilidade de metais pesados no solo e corpos d'água estão agravando consideravelmente o problema ambiental. Alguns desses elementos não possuem funções metabólicas e são extremamente tóxicos, podendo levar o organismo à morte (RATHOURE, 2015).

Indústrias de operações de mineração, curtumes, indústria de metais alcalinos, radiadores, fundição, baterias, papel, agrotóxicos entre outros, contêm metais nas águas residuais geradas, sendo os mais encontrados, o cromo, o cobre, o cádmio, o chumbo o níquel, o mercúrio e o zinco (FU & WANG, 2011). Os metais tóxicos não são biodegradáveis, e como resultado podem acumular-se nos seres vivos, causando toxicidade e problemas de saúde (GAUR *et al.*, 2014). Assim, quanto maior o nível trófico na cadeia alimentar maiores os efeitos tóxicos causados (FAROOQ *et al.*, 2010; PINTO *et al.*, 2003).

Os metais pesados são matérias-primas fundamentais na indústria de base e o aumento da atividade industrial tem elevado a poluição e deterioração do meio ambiente, devido ao lançamento destes resíduos nos ecossistemas (CHUKWUMA SR, 1998; FÖRSTNER & WITTMANN, 2012; KUMAR *et al.*, 2011).

Estes elementos são descarregados continuamente nos ambientes aquáticos e terrestres, provocando contaminação e poluição como resultado da ação antropogênica das atividades industriais, agrícolas e do descarte de resíduos e efluentes (ATIEH *et al.*, 2010; KATSUMATA *et al.*, 2003).

A toxicidade dos metais pesados é muito alta e sua ação sobre os seres vivos pode ocorrer, primordialmente, através do bloqueio de atividades biológicas, especificamente pela inativação enzimática devido à formação de ligações entre o metal e alguns grupos funcionais das proteínas, causando danos irreversíveis em diversos organismos (JOMOVA & VALKO, 2011).

A Indústria, direta ou indiretamente, é particularmente responsável por problemas ambientais do planeta como o efeito estufa, o buraco na camada de ozônio, a perda de solos férteis e a poluição do ar e das reservas de água. Os cientistas, as instituições internacionais e os governos estão preocupados com os efeitos negativos das atividades industriais no planeta, por consequência, a imposição de estritas regulamentações ambientais eleva às demandas por novas tecnologias na remoção de metais pesados (GILLESPIE, 2006).

As principais agências internacionais de proteção ao meio ambiente e à saúde, têm mostrado que alguns metais são potencialmente cancerígenos em humanos (ROBERTS *et al.*, 2014).

Há cerca de trinta anos, já haviam estudos das fontes de contaminação por metais traços nos ecossistemas brasileiros, conforme exemplos na Tabela 1.

A contaminação por cromo, um dos metais pesados mais prejudiciais ao homem, tem sido atribuída, às mais diversas fontes poluidoras (CERVANTES *et al.*, 2001; MOORE & RAMAMOORTHY, 2012).

Tabela 1 – Exemplos de contaminação por metais pesados em ecossistemas brasileiros

LOCAL	METAIS	FONTE	AUTOR
Rio Sapucaí – SP	Cr e Zn	Efluentes Industriais	(AVELAR <i>et al.</i> , 1997)
Rio Poxim – SE	Cr, Ni, Pb e Zn	Curtumes	(SANTOS FILHA, 1996)
Rio Sinos – RS	Cr, Cu, Zn, Cd e Pb	Efluentes Industriais	(HATJE <i>et al.</i> , 1998)
Rio Lafaiete – MG	Cr, Mn, Fe, Cd, Cu e Ni	Mineração	(JORDAO <i>et al.</i> , 1999)

O estabelecimento de leis ambientais mais rígidas para o lançamento de efluentes, vem ajudando a diminuir o quadro de descarte de rejeitos industriais instalado, visando atingir os limites máximos permitidos em lei.

No Brasil, os limites máximos aceitáveis de metais pesados em águas doces são fixados pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), através da Resolução N° 430 de 13 de maio de 2011.

Embora o Brasil, ainda, apresente maiores limites máximos permitidos, em relação a países desenvolvidos, pelas classificações dos meios naturais, esses valores vêm reduzindo ao longo das últimas décadas, para todos os metais conforme atualizações e revisões das resoluções do CONAMA.

Em relação ao Mundo, os limites de tolerância do Brasil, são relativamente maiores que os limites máximos aceitáveis para alguns metais em águas, segundo a EPA (Environmental Protection Agency), conforme demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Limites máximos aceitáveis de alguns metais em águas segundo EPA e CONAMA

ELEMENTO	LIMITE EPA	LIMITE CONAMA
Arsênio	0 µg/L	50 µg/L
Cromo (III)	10 µg/L	50 µg/L
Cromo (VI)	1 µg/L	5 µg/L
Cádmio	0,5 µg/L	1 µg/L
Chumbo	0 µg/L	30 µg/L
Níquel	7 µg/L	25 µg/L

Desde o ano de 2011, conforme Tabela 3, os limites permitidos para o cromo, convalidados por determinação do Ministério da Saúde, na Portaria N° 2914 de 12 de dezembro de 2011, determina como padrão de potabilidade a concentração de 0,05 mg/L para o cromo em água para consumo humano.

Tabela 3 – Padrões e valores orientadores do cromo definidos pelo CONAMA

N° da Resolução	Meio	Concentração
030/2011	Efluente	1,0 mg/L
420/2009	Solo	75 mg/kg
396/2008	Água subterrânea	1000 µg/L
396/2008	Águas doces	0,05 mg/L
357/2005	Águas salinas	1,1 mg/L
357/2005	Águas salobras	1,1 mg/L

Existem várias considerações para determinar o grau de interesse em remover o metal de um efluente. Há metais classificados como perigosos para o meio ambiente e também aqueles com risco de esgotamento de suas reservas, implicando em um provável incremento no preço do metal (GANESHAMURTHY *et al.*, 2016; VOLESKY, 2001).

A poluição do meio ambiente e os diversos conflitos de interesses econômicos relacionados à proteção ambiental já existem há várias décadas. Portanto, a prevenção vem se tornando uma obrigação legal mais rígida e mais fiscalizada, reduzindo os teores limites aos permitidos por lei, melhorando, a qualidade de vida do homem (WHEELER, 2013).

1.2 – Cromo: Propriedades, Toxicologia e Poluição

O cromo, na forma cristalina, é um metal duro caracterizado por um peso atômico de 51,996, número atômico 24, densidade de 7,14 g/mL, ponto de fusão de 1.900°C, e ponto de ebulição de 2.642°C. Quatro isótopos de cromo ocorrem naturalmente Cr^{50} (4,3%), Cr^{52} (83,8%), Cr^{53} (9,6%) e Cr^{54} (2,4%). A espécie cromo elementar é muito estável, mas não é encontrado puro na natureza. O cromo pode existir em estados de oxidação variando de -2 a +6, mas somente duas delas, a forma trivalente e a forma hexavalente, são suficientemente estáveis para ocorrer no meio ambiente. O estado de oxidação trivalente (+3), representado por Cr(III) é encontrado principalmente ligado à matéria orgânica no solo e em ambientes aquáticos, enquanto que o estado de oxidação hexavalente (+6), representado por Cr(VI) ocorre usualmente associado com oxigênio, como os oxianions cromato (CrO_4)²⁻ e dicromato (Cr_2O_7)²⁻ (SHANKER *et al.*, 2005).

A forma metálica é obtida após o processamento industrial dos minérios de cromo. Os compostos de cromo possuem diversos usos industriais, como produção de aços, galvanoplastia, tratamento de couro (curtume), fabricação de tintas e pigmentos e conservantes de madeira (SAHA *et al.*, 2011).

As principais fontes do poluente são as indústrias de produção da liga ferro-cromo, refino de minério e seu tratamento químico. Cerca de 40% do metal está disponível na forma hexavalente. Por ser corrosivo, pode causar ulcerações crônicas na pele, perfurações no septo nasal, em altas doses pode causar falência renal aguda caracterizada por perda de proteínas e sangue na urina (SWARAN, 2014).

A toxicidade do cromo depende de seu estado de oxidação, sendo o cromo (VI) mais tóxico que o cromo (III). Os compostos de cromo hexavalente são classificados como cancerígenos pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) (SWARAN, 2014).

O Cr(III) é considerado um elemento traço essencial para o funcionamento adequado de organismos vivos estando associado ao controle do metabolismo da glicose e de lipídios em mamíferos (CABALLERO *et al.*, 2012).

Em geral, a toxicidade do cromo trivalente para mamíferos é baixa porque a permeabilidade da membrana citoplasmática é baixa; ainda mais, há pouca tendência para o Cr(III) ser introduzido nas cadeias alimentares na forma inorgânica. No entanto, compostos organo-Cr(III) podem ter tendências de acúmulo significativamente diferentes (GOVIND & MADHURI, 2014). O Cr(VI) é cancerígeno para o corpo humano, causando danos nos tecidos na forma de tumores (KIM *et al.*, 2002).

Os efeitos tóxicos do Cr(VI) parecem estar relacionados à forte ação oxidante dos cromatos, e todas as interações biológicas de cromatos parecem resultar na redução à forma Cr(III) e posterior coordenação a moléculas orgânicas (SAHA *et al.*, 2011).

Para o cromo hexavalente, os valores da dose letal (LD-50, 96 h) encontrada para espécies marinhas na água doce ficaram entre 445 e 2.000 ppb. Para o cromo trivalente, LD-50 (96 h), as concentrações foram 2.000 a 3.200 ppb para organismos de água doce e 3.300 a 7.500 ppb para a biota marinha. Numa pessoa adulta, a dose oral letal é de 50-70 mg de cromato solúvel por kg de peso corporal (KIM *et al.*, 2002).

Além da toxicidade, a mobilidade e a biodisponibilidade de cromo dependem fundamentalmente da sua forma química. A forma hexavalente existe como componente de um ânion complexo, dependendo primordialmente do pH do meio (ZHENG *et al.*, 2011).

As formas iônicas de Cr(VI) são altamente solúveis em água e, portanto, completamente móveis no ambiente aquático, comparadas às espécies de Cr(III), moderadamente solúveis. A interconversão dos estados de oxidação de Cr(III) e Cr(VI) é controlada por vários fatores, incluindo a presença e concentração de espécies de cromo, agentes oxidantes e redutores, agentes complexantes, potenciais eletroquímicos de reações de redução e oxidação, temperatura ambiente, luz, presença de solventes e reações ácidas (KOTAŚ & STASICKA, 2000).

A hidrólise do Cr(VI) produz exclusivamente espécies aniônicas e neutras, enquanto que a hidrólise do Cr(III), além dessas espécies, formam-se espécies catiônicas. As espécies provenientes da hidrólise do Cr(VI) variam de acordo com o pH da solução, sendo que a forma iônica que predomina abaixo de pH 6,5 é o HCrO_4^- (íon hidrogeno-cromato) e acima de pH 6,5 o CrO_4^{2-} (cromato). A espécie neutra, H_2CrO_4 (ácido crômico), é preponderante em pH abaixo de um. A espécie iônica $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (íon dicromato) é um dímero do HCrO_4^- e predomina quando a concentração de cromo excede 1000 mg/L, (BRUM *et al.*, 2010; ZHENG *et al.*, 2011), como pode demonstrado na Figura 1:

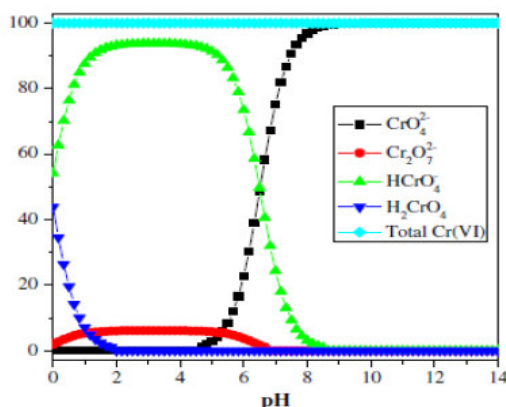


Figura 1 – Diagrama de especiação do cromo (adaptado Zheng et al. 2011)

Além da presença natural no ambiente, são descartados, como efluentes, diversos compostos de cromo, pelas indústrias químicas. Nas últimas décadas, o uso industrial do cromo tem aumentado por causa de sua extensiva utilização (KIM *et al.*, 2002).

A produção mundial do cromo vem crescendo para atender às demandas. Estima-se que 60 a 70% destinam-se à produção de metalóides como o aço inoxidável, 15% são utilizados em processos químicos industriais, em particular em indústrias têxteis e de curtumes, produção de pigmentos e tintas, e no revestimento de superfícies por deposição eletrolítica (PARK *et al.*, 2011).

O cromo é utilizado como proteção contra a corrosão, produção de catalisadores, bactérias, fungicidas e conservantes de madeira e no alumínio anodizado na indústria de aviação (FERRAZ *et al.*, 2004). Além disso, é muito utilizado na indústria de curtumes onde se prevê que haja uma perda de sais de cromo para o meio aquático de 25 a 30% (TAHIR & NASEEM, 2007). Estas aplicações tornaram o cromo um sério contaminante ambiental (SAHA *et al.*, 2011).

A natureza e o comportamento das várias formas de cromo encontradas em águas residuais são completamente diferentes das condições das águas naturais devido a alterações de condições físico-químicas dos efluentes originários de várias fontes industriais. A presença e a concentração dependem principalmente dos compostos de cromo aplicados no processo industrial, pH, resíduos orgânicos e/ou inorgânicos. Portanto, o Cr(VI) será dominante em águas residuais provenientes da indústria metalúrgica, indústria de acabamento metálico (revestimento duro de cromo), indústria refratária, e produção ou aplicação de pigmentos (pigmentos corados de cromato e pigmentos inibidores de corrosão). O Cr(III) é encontrado principalmente em águas residuais da indústria de curtume, têxtil (estampagem e tingimento) e galvanização decorativa (KOTAŚ & STASICKA, 2000).

Além disso, a presença de vários ligantes orgânicos e inorgânicos, bem como o valor do pH nos efluentes determinam a forma do cromo influenciando na sua solubilidade, adsorção e reações redox. Por exemplo, embora em águas residuais da indústria de curtume o Cr(III) ser a forma mais esperada, as reações redox ocorrendo na lama podem causar um aumento da concentração da forma hexavalente, extremamente mais perigosa (KIMBROUGH *et al.*, 1999).

Devido ao aumento da contaminação do solo, da água e campos agrícolas decorrentes das atividades industriais. Atenção especial se tem dado sobre a distribuição de íons metálicos tóxicos em efluentes em relação ao seu impacto na qualidade da água, profundidade do aquífero, tipo de solo, e as atividades humanas, principalmente no entorno da área industrial, visto que devido à sua ampla aplicação, os metais estão frequentemente presentes em águas residuais como metais livres ou metais complexos (PARK *et al.*, 2011).

A indústria de curtumes, por exemplo, é reconhecida como uma séria ameaça ambiental em todo o mundo. Isto se deve a variedade de produtos químicos utilizados no processo de curtimento, juntamente com grandes quantidades de águas que são despejados como efluentes, contendo um grande volume de resíduos líquidos e sólidos, e quantidades significativas de cromo e outros íons metálicos em nível de traço, matéria orgânica, cal e sulfeto. Para um curtume médio, estima-se que 40 mil t de produtos químicos básicos e 15 mil t de cromo como sulfato de cromo sejam anualmente usados (TARIQ *et al.*, 2005).

1.2.1 – Métodos Convencionais de Remoção do Cromo

Os principais métodos usados para a remoção de cromo dos efluentes industriais são a precipitação química, após redução; a adsorção com resinas trocadoras de íons ou carvão ativado; a osmose reversa e a eletrodíálises (YANG, J. *et al.*, 2006).

Os tratamentos químicos existentes para reduzir a concentração de Cr(VI) geralmente envolvem a redução aquosa de Cr(VI) a Cr(III) usando vários reagentes químicos com subsequente ajuste do pH da solução para a precipitação de Cr(III). Contudo estes métodos são considerados indesejáveis devido ao uso de reagentes caros e tóxicos, baixa eficiência de remoção para baixas concentrações e produção de grande quantidade de resíduos químicos (PARK *et al.*, 2011). Águas residuais contendo concentrações relativamente baixas de Cr(VI) são usualmente tratadas com resinas de troca iônica na qual oferece a vantagem de recuperação do ácido crômico, porém se torna uma técnica cara, devido ao alto custo das resinas (KOTAŚ & STASICKA, 2000). Tais métodos não são completamente satisfatórios e tem as seguintes desvantagens: (i) geração de grande quantidade de resíduos secundários, por causa de vários reagentes usados em uma série de tratamentos como a redução do cromo(VI), neutralização da solução ácida e precipitação; (ii) utilização conjunta de resinas catiônicas e aniônicas; (iii) a instabilidade de resinas; e (iv) altos custos das resinas, carvão ativado e membranas (PARK *et al.*, 2011). A adsorção aparece como uma técnica eficiente e econômica e, portanto, promissora para a remoção de Cr(VI) de águas residuais (ATIEH *et al.*, 2010).

Embora amplamente utilizada, a precipitação de hidróxido apresenta algumas limitações. Em primeiro lugar, a precipitação de hidróxido gera grandes volumes de lodo de densidade relativamente baixa, que pode apresentar desidratação e problemas de escoamento (FU & WANG, 2011). Em segundo lugar, alguns hidróxidos metálicos são anfotéricos, e os metais misturados podem criar um problema com a precipitação, uma vez que o pH ideal para um metal pode colocar um outro metal na solução. Em terceiro lugar, quando os agentes complexantes estão no efluente, podem inibir a precipitação de hidróxido do metal (FU & WANG, 2011).

Em relação à precipitação usando sulfetos, uma das principais vantagens é que a solubilidade dos sulfetos metálicos precipitados é bem menor e, portanto, a precipitação de sulfeto pode alcançar um alto grau de remoção de metal ao longo de uma ampla faixa de pH, em comparação com a precipitação de hidróxido. O lodo do metal apresenta melhor espessamento e desidratação, mas tende a formar precipitados coloidais que causam alguns problemas de separação em ambos os processos de sedimentação e filtração. Há também perigos potenciais do uso do processo de precipitação por sulfeto, pois em condições ácidas pode resultar em geração de vapores de H_2S , sendo essencial que essa precipitação seja realizada em meio neutro ou básico (BRUM *et al.*, 2010; FU & WANG, 2011).

Contudo, a precipitação química é usualmente adaptada para tratar águas residuais contendo altas concentrações de íons metálicos, sendo ineficaz quando a concentração é baixa, podendo, ainda, produzir grandes quantidades de lodo a ser tratado com grandes dificuldades (FU & WANG, 2011).

Os processos de troca iônica têm sido amplamente utilizados para remover metais de efluentes devido às suas muitas vantagens, como extração seletiva de íons metálicos, rápida cinética e fácil regeneração da resina. A maior limitação deste tipo de processo de tratamento é em relação às resinas de troca iônica que são consideradas de alto custo (GAUR *et al.*, 2014).

A adsorção vem sendo reconhecida como um efetivo e econômico método para o tratamento de íons metálicos em águas residuais. O processo de adsorção oferece flexibilidade de operação e em muitos casos produz um efluente tratado de alta qualidade. A adsorção pode ser várias vezes reversível, quando os adsorventes podem ser regenerados por processo de dessorção adequado, sendo este tratamento um dos mais eficiente para a remoção de metais em baixas concentrações (FU & WANG, 2011).

Adsorventes à base de carvão ativado são os mais comuns e, atualmente, os amplamente utilizados para a remoção de metais contaminantes. Sua eficiência deriva principalmente de grandes volumes de microporos e mesoporos e resulta de uma grande área superficial. Entretanto, devido ao seu alto custo, o carvão ativado tem seu uso limitado em adsorção. O alto custo dos materiais encontrados comercialmente para adsorção tem impulsionado o desenvolvimento de novos materiais mais eficientes e/ou de menor custo (RATHOURE, 2015).

O interesse na preparação e aplicação de biossorventes a partir de resíduos da biomassa se justifica devido a diversos fatores, dentre os quais cabe destacar: as grandes quantidades disponíveis desses materiais a baixo custo (ou até custo zero); a estrutura desejável para adsorção por complexação e/ou troca iônica; e a produção de materiais de alto valor agregado que contribuem com práticas de manejo sustentável de florestas e conservação da biodiversidade de matas nativas (RATHOURE, 2015).

As tecnologias de filtração por membranas, com diferentes tipos de membranas, mostram-se promissoras para a remoção de metais, com alta eficiência, facilidade de operação e economia de espaço. Os processos por membrana utilizados para remover os metais das águas residuais são ultrafiltração, osmose reversa, nanofiltração e eletrodialise. A ultrafiltração tem uma série de publicações sobre o tema, mas ainda não aplicáveis para a indústria. A principal desvantagem da osmose reversa é o alto consumo de energia, devido às pressões de bombeamento, e a restauração das membranas (FU & WANG, 2011).

O tratamento eletroquímico baseia-se em desestabilizar os contaminantes presentes num meio aquoso, mediante a passagem de uma corrente elétrica através do mesmo. Esta corrente provoca reações químicas que conduzem os contaminantes a um estado estável visando sua precipitação e posterior remoção por eletroflotação (SIRÉS & BRILLAS, 2012).

Devido a essas limitações, os tratamentos convencionais, o processo de adsorção tem sido uma das opções mais estudadas para a remoção de metais no tratamento de efluentes. Diversos materiais alternativos têm sido testados, tais como, quitosana (LIU *et al.*, 2011); folhas secas do pinus (PARK *et al.*, 2011); escamas da pinha da araucária, pinha do pinus e casca de eucalipto (SANTOS *et al.*, 2016); caroço de azeitona (AZIZ *et al.*, 2009); palha de trigo (CHUN *et al.*, 2004), entre outros resíduos agroindustriais.

O uso de materiais biológicos, vivos ou não, tem obtido especial atenção devido à redução de custos em comparação com os tratamentos convencionais utilizados para a remoção de metais em efluentes industriais. Esse método foi definido como bioadsorção e demonstrou ter um bom potencial na remoção de metais substituindo os métodos convencionais (WANG & CHEN, 2006).

A bioadsorção de íons metálicos em solução aquosa é um processo relativamente novo e tem sido relatada como um processo muito promissor para a remoção de íons metálicos em baixas concentrações na solução. Este procedimento pode representar parte da solução para resolver o problema da poluição das águas pela contaminação através de metais tóxicos oriundos das atividades humanas (GAUR *et al.*, 2014; PARK *et al.*, 2011; SANTOS *et al.*, 2016).

Particularmente, bioadsorção é um termo que descreve a remoção de metais de uma solução aquosa pela ligação passiva a biomassa morta que inclui a ligação de íons metálicos em ligantes extracelulares, bem como intracelular. Isto implica que o mecanismo de remoção não é metabolicamente controlado. Em contraste, o termo bioacumulação descreve um processo ativo pelo qual a remoção de metais requer a atividade metabólica de um organismo vivo. No entanto, o termo bioadsorção tem sido utilizado extensivamente para descrever o acúmulo de metais em biomassa viva também (GAUR *et al.*, 2014; GOLLAVELLI *et al.*, 2013; PARK *et al.*, 2010).

As principais vantagens inerentes a essa técnica incluem a sua alta eficiência na remoção de íons metálicos e o uso de biossorventes de baixo custo (SANTOS *et al.*, 2016).

A remoção de cromo hexavalente Cr(VI) por diversos biossorventes tem sido amplamente estudada há bastante tempo e ainda não se encontrou uma solução amplamente aplicável a diversos tipos de rejeitos industriais (PARK *et al.*, 2011; PARK *et al.*, 2010).

A biossorção aparece como um método simples e com um grande potencial tornando-se uma alternativa real para os métodos convencionais, superando os problemas de baixa eficiência e difícil tratamento de resíduos provenientes do método de precipitação. Entretanto, ainda é necessário o desenvolvimento de adsorventes de baixo custo e facilmente disponíveis para a remoção de íons de metais do meio aquoso (GAUR *et al.*, 2014; RATHOURE, 2015).

1.3 – *Cocos nucifera*: Estrutura e Reaproveitamento das Biomoléculas

O coqueiro (*Cocos nucifera* L), entre as palmeiras tropicais, é uma das mais difundidas em todos os continentes, originária da Índia e pertencente à família Palmae, uma das mais importantes famílias da classe Monocotyledoneae (MOORE & RAMAMOORTHY, 2012; NAMASIVAYAM & SANGEETHA, 2006). O gênero *cocos* é constituído apenas pela espécie *cocos nucifera* L., a qual é uma espécie diplóide com trinta e dois cromossomos. Essa espécie, por sua vez, é composta por algumas variedades, entre as quais as mais importantes, do ponto de vista agrônomo, socioeconômico e agroindustrial, são as variedades: Typica, chamada de variedade gigante e Nana, variedade anã. Os híbridos de coqueiro mais empregados atualmente são resultantes dos cruzamentos entre essas variedades (ARAGÃO, 2002).

O coqueiro chegou ao Brasil, vindo de Cabo Verde, em meados de 1850, chegando ao Estado da Bahia e disseminado pelo litoral nordestino, especialmente por ser uma frutífera típica de clima tropical onde encontrou condições favoráveis para cultivo e, posteriormente acabou se adaptando em outras regiões do país (CINTRA, 2009).

De acordo com a FAO (2016) (*Food and Agriculture Organization of the United Nations*), em 2015, Indonésia, Filipinas, Índia, Brasil e Sri Lanka, são os maiores produtores de coco do mundo. Esses países, em 2013 produziram aproximadamente 51 milhões de toneladas, 81,64% da produção mundial.

O Brasil possui cerca de 290 mil hectares cultivados com coqueiro, distribuídos em quase todo o território nacional com produção equivalente a dois bilhões de frutos/ano. Entre 1990 a 2009, passou do décimo ao quarto maior produtor mundial, e as perspectivas de crescimento aumentam, tanto na produtividade quanto na

abrangência do mercado (ROSA *et al.*, 2001). O estado que mais produz é a Bahia que produzia, em 2013, 566,53 milhões de frutos, representando 29,40% da produção nacional e 42% da produção nordestina. O segundo estado que mais produz é Sergipe, com uma produção de 240,86 milhões de frutos (12,50% da produção brasileira e 17,86% da produção nordestina) (IBGE, 2015).

Mesmo havendo incremento na área colhida desde 1990, ainda assim o que se verifica, é um aumento vertiginoso na sua produtividade principalmente na faixa litorânea do Nordeste e parte da região Norte, que devido as suas condições climáticas, concentram cerca de 70% da produção brasileira (MARTINS, 2011).

O fruto do coqueiro (o coco) é uma drupa, formada por uma epiderme lisa ou epicarpo, que envolve o mesocarpo espesso e fibroso, ficando mais no interior uma camada muito dura (pétrea), o endocarpo lenhoso, contendo a copra ou polpa do coco e os três poros de germinação (embrião). Este fruto fica envolto numa casca externa esverdeada ou amarelada, que com o tempo, torna-se seca e amarronzada (CINTRA, 2009). Sob a casca do coco encontra-se uma camada de 3 a 5 cm de espessura, o mesocarpo. Situado entre o epicarpo e o endocarpo, é constituído por uma fração de fibras curtas e longas e outra fração denominada pó, que se apresenta agregada às fibras (ROSA *et al.*, 2001).

O coco tem estrutura formada por um interior oco, onde se encontra o albúmen líquido (água), que vai progressivamente se transformando em albúmen sólido. Este é envolvido por uma sapucaia, o endocarpo (parte mais dura), a que se sucede o mesocarpo (casca) que constitui a maior parte do fruto, e finalmente um fino exocarpo, geralmente de cor verde, amarela ou marrom (ARAGÃO, 2002), conforme Figura 2.

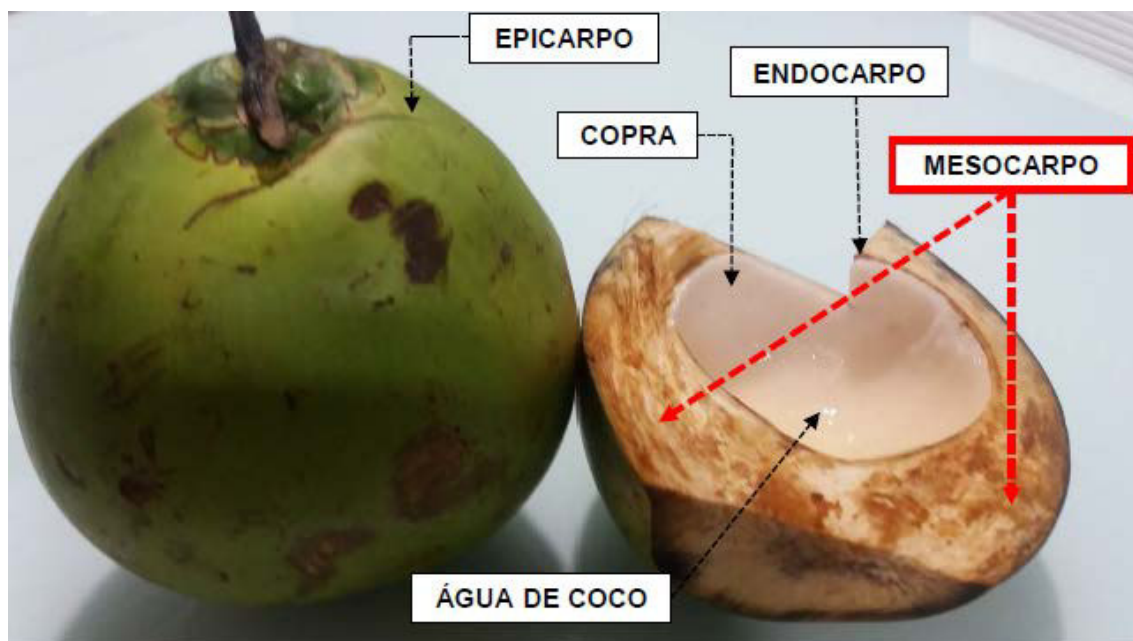


Figura 2 – Estrutura do *Cocos nucifera* (Autor, 2015)

A composição química da casca de coco depende de vários fatores que influenciam o crescimento da planta e a produção do fruto, entre estes fatores encontram-se: a fonte, a época do ano, a quantidade de chuvas, etc. Na Tabela 4, observam-se os resultados de uma análise química típica da casca de *Cocos nucifera* proveniente do Estado do Ceará, realizada nos laboratórios da Embrapa (ROSA *et al.*, 2001).

Tabela 4 – Caracterização química da fibra de *Cocos nucifera*

Elemento Químico	g/kg	mg/kg
N	6,52	-
P	1,42	-
K	11,50	-
Ca	6,80	-
Mg	1,79	-
Na	12,50	-
Fe	1,97	-
Cu	-	6,6
Zn		31,80
Mn		23,80
MO*		72,58

*MO: matéria orgânica

A celulose e a lignina são biopolímeros reconhecidamente associados à remoção de metais pesados. A celulose é definida como um polímero de cadeia de glicose, assim elevados conteúdos de glicose representam elevados teores de celulose, de forma similar que elevados conteúdos de xilose indicam elevados teores de hemicelulose. A lignina é uma substância que age como aglutinante mantendo as cadeias de celulose unidas, a combinação das duas confere as plantas resistências e flexibilidade (GOMES, 2000).

Em geral, a composição química da casca de coco e da fibra do coco apresenta os seguintes constituintes (RODRIGUES *et al.*, 2008; ROSA *et al.*, 2001):

Tabela 5 – Composição química (%) das biomoléculas do *Cocos nucifera*

Tipo	Composição Química (%)						
			L-	L-	L-		
	Lignina	Glucose	Arabinose	Galactose	Ramnose	Xilose	Manose
Pó	35,72	25,91	0,29	0,32	0,21	23,93	0,00
Fibra	33,50	34,87	0,05	0,36	0,16	16,98	0,12

Fonte: (RODRIGUES *et al.*, 2008; ROSA *et al.*, 2001)

O Brasil é, sem dúvida, um dos países que possuem a maior biomassa do mundo e a maior extensão territorial cultivável, potenciais estes que devem ser mais bem explorados (BERGMANN *et al.*, 2013). O acentuado crescimento do agronegócio brasileiro o coloca em posição de destaque no processo de desenvolvimento do país. O agronegócio do coco tem grande importância, seja na geração de divisas, emprego, renda ou alimentação (JANK *et al.*, 2000). A procura por alimentos naturais, a aplicação de tecnologias de processamento, as novas alternativas de apresentação do produto e a perspectiva de sua exportação contribuem para aumentar o consumo e incrementar sua rentabilidade ao longo dos anos. O aumento da produção passou a ser uma tendência natural, causando uma consequente elevação na geração de resíduos sólidos. Este resíduo é constituído pelo mesocarpo, que é a parte espessa e fibrosa do fruto, pelo exocarpo ou epicarpo, que constitui a epiderme, e pelo endocarpo, que no fruto imaturo ainda não se apresenta tão duro e rígido como no fruto maduro (MARINHO *et al.*, 2011).

A grande geração de resíduo proveniente do agronegócio do coco necessita de novas alternativas e estratégias para evitar poluição e contaminações (MARTINS, 2011).

Devido a seu peso e volume quando descartado, seja na forma oca (fechado, sem água) ou na forma de casca (aberta em bandas, o acúmulo dos cocos descartados, acrescido do fato de não poderem ter seu volume reduzido (por causa da dureza), trazem dificuldades logísticas e ambientais. Mesmo quando transportado para locais de disposição, por causa de seu longo tempo de decomposição, diminuem o tempo de vida útil dos lixões e dos aterros sanitários. Dados da Embrapa Tabuleiros Costeiros – Aracaju, revelam que, a cada cento e vinte e cinco cocos descartados, após consumo de sua água, estes vão ocupar 1 m³ nos aterros (CINTRA, 2009).

Segundo MARTINS (2011), estimam-se que sejam descartados no Brasil cerca de 7 milhões de toneladas de coco por ano. Esses cocos descartados, na forma de resíduos, contêm vários materiais que poderiam ser reaproveitadas, evitando o acúmulo dessa biomassa e criando problemas ambientais, pois o tempo médio de decomposição desses resíduos (cocos descartados), provenientes do pós-consumo, é de cerca de doze anos, para sua completa biodegradação.

Como essas biomassas possuem biomoléculas com diversas propriedades, uma das alternativas é a utilização dos rejeitos de cocos descartados serem utilizados como biossorvente naturais na remoção de metais pesados (BHATNAGAR *et al.*, 2010).

O *Cocos nucifera*, seja verde ou seco, apresenta uma casca após o uso e descarte, com cerca de 85% do peso bruto do resíduo, isto é, do próprio coco *in natura*. Por ser um material extremamente rico em biopolímeros, esse resíduo pode ser reaproveitado na fabricação de vários produtos. A reutilização e a reciclagem do coco se constitui na melhor alternativa de amenizar os impactos ambientais causados pela quantidade exagerada no seu descarte (CORREIA *et al.*, 2003; HERNÁNDEZ-APAOLAZA *et al.*, 2005).

O reaproveitamento do coco descartado (resíduo), por meio de sua trituração para obtenção de fibra e pó, vem sendo aplicada como considerada forma para agregação de valor ao resíduo (CARRIJO *et al.*, 2002).

A facilidade de produção, baixo custo e alta disponibilidade são outras vantagens adicionais apresentadas por estes materiais. A fibra, bem como seu pó, é obtida por meio da dilaceração, moagem e secagem do seu volumoso e fibroso mesocarpo. Pertencente à família das fibras duras, as fibras extraídas do mesocarpo do coco são classificadas como lignocelulósicas, compostas principalmente por lignina e celulose que lhe conferem elevados índices de rigidez (SUMMERSCALES *et al.*, 2010). Essas fibras encontram-se no mesocarpo, região mais volumosa do fruto, vem sendo estudada visando seu reaproveitamento (FLORENTINO *et al.*, 2009).

Os fatores ambientais demandam um grande custo financeiro para sua mitigação e indicam necessidade de pesquisas visando estratégias para melhor aproveitamento do coco descartado. O desenvolvimento de alternativas de reaproveitamento desse resíduo nas suas mais variadas possibilidades (artesanato, engenharia, farmacêutica, agrônômica, etc.), deve ser pensada pela sociedade e pelos gestores das cidades, visando à sustentabilidade (REDDY & YANG, 2005).

1.4 – Nanopartículas Magnéticas: Propriedades, Síntese e Aplicação na Remoção de Metais Pesados

A definição do termo nanopartícula, ainda não está consolidada, mas pode-se afirmar que são materiais constituídos por aglomerados de átomos ou moléculas que apresentam dimensões reduzidas, na faixa de 1 a 100 nm, conforme diagrama da Figura 3 (FERREIRA & VARELA, 2009):

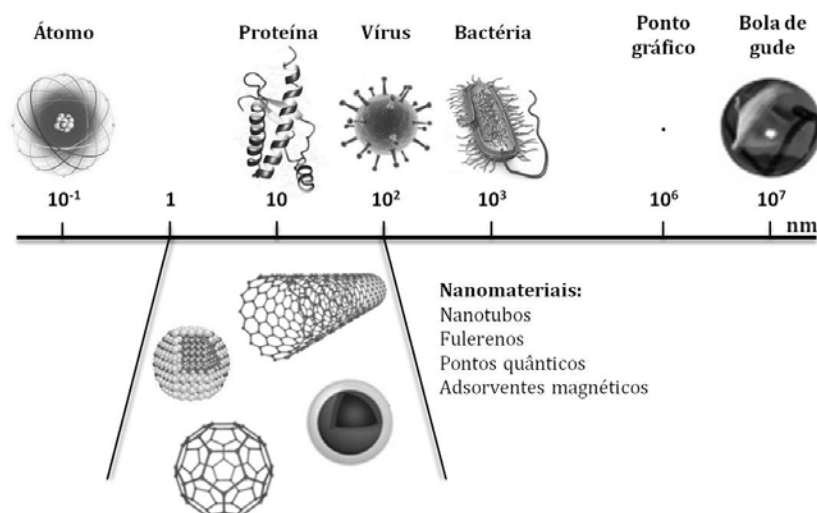


Figura 3 – Referência de comparação do tamanho dos nanomateriais com outros materiais comuns. (adaptado (PANNEERSELVAM & CHOI, 2014)).

Uma das principais características dos nanomateriais é o elevado aumento da razão área superficial/volume com a diminuição do tamanho das partículas, e isso faz com que os efeitos quânticos se tornem mais evidentes. Dessa forma, esses materiais passam a exibir um comportamento diferente dos seus sólidos macroscópicos, apresentando peculiares propriedades eletrônicas, óticas, catalíticas e magnéticas, tornando-os bastante atrativos para nanociência, em seus mais diversos ramos (LESLIE-PELECKY & RIEKE, 1996).

Diversas aplicações médicas, biológicas, farmacêuticas, ambientais, óticas, eletrônicas, químicas e bioquímicas têm sido pesquisadas (JAIN *et al.*, 2008). Nesse cenário, uma linha que vem sendo amplamente desenvolvida ao longo dos últimos anos é o das nanopartículas magnéticas (WU *et al.*, 2016; XIE *et al.*, 2014). Essas consistem, geralmente, de óxido de ferro, principalmente a magnetita, e exibem um comportamento peculiar, o superparamagnetismo, que possibilita a aplicação de um campo magnético, sem a retenção de qualquer magnetismo residual depois da retirada deste campo magnético (WU *et al.*, 2016).

Nanopartículas superparamagnéticas exibem uma alta susceptibilidade magnética por causa do tamanho em escala nanométrica (ELIAS & TSOURKAS, 2009). Uma nanopartícula é superparamagnética quando: (i) as curvas de magnetização medidas a diferentes temperaturas se sobrepõem quando traçadas num gráfico de M versus H/T , sendo H o campo magnético e T a temperatura e, (ii) não há um ciclo de histerese, ou seja, a remanência e a coercividade devem ser nulos. Em outras palavras, as nanopartículas são superparamagnéticas quando apresentam magnetização apenas na presença de um campo magnético externo, quando retirado o campo a partícula não permanece magnetizada (WU *et al.*, 2016).

As nanopartículas magnéticas podem ser associadas a diversos materiais para formar novos compósitos com propriedades e aplicações, as mais diversas, nos mais variados campos da ciência (XIE *et al.*, 2014).

A utilização de nanopartículas de óxido de ferro em diversos estudos ocorre há décadas, com um grande aumento dos estudos na última década, em especial com nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4), devido à baixa citotoxicidade e biocompatibilidade já comprovada (GUPTA & GUPTA, 2005; YANG *et al.*, 2006).

Há várias rotas de preparação de nanopartículas sendo pesquisadas. A síntese por coprecipitação é um método eficiente de obtenção da magnetita nanoparticulada e consiste basicamente na mistura de uma solução aquosa de sais de ferro (II) e ferro (III) com posterior precipitação por hidrólise alcalina (LAURENT *et al.*, 2008). A formação da magnetita pode ser simplificada descrita pela seguinte equação:



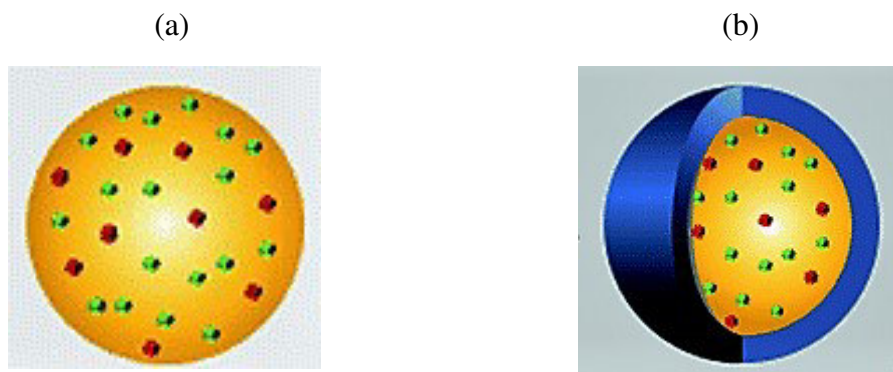
Pela via da coprecipitação, é sintetizada uma grande quantidade de nanopartículas com boa reatividade e uniformidade, com pouca aglomeração, em um tempo de reação relativamente pequeno e a baixo custo (TARTAJ *et al.*, 2005).

A obtenção de magnetita com características morfológicas e químicas adequadas é diretamente influenciada pelas condições do meio e variáveis reacionais, como temperatura, velocidade de adição e agitação, pH, base empregada e relação estequiométrica dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} que devem ser controladas (SOLER *et al.*, 2007).

A maioria das nanopartículas de óxido de ferro utilizadas possuem diâmetros menores que 20 nm e apresentam propriedades superparamagnéticas. Isso significa que elas têm uma alta susceptibilidade magnética positiva, mas na ausência de um campo magnético não exibem remanência magnética (não apresentam magnetização espontânea). Isto porque, nestas condições, as flutuações brownianas são suficientemente intensas para orientar aleatoriamente os momentos magnéticos individuais de cada partícula, levando a uma magnetização global nula (WU *et al.*, 2016). Isso ocorre porque nanopartículas de óxido de ferro superparamagnéticas apresentam uma elevada susceptibilidade magnética devido aos monocristais em escala nanométrica que são formados com todos os domínios magnéticos alinhados (XIE *et al.*, 2014). Em contraste, grandes nanopartículas magnéticas consistem, tipicamente, de multi-domínios magnéticos que não estão bem alinhados e, assim, interferem uns com os outros (ELIAS & TSOURKAS, 2009).

De qualquer forma, controladas as condições de síntese, a superfície da magnetita por conter átomos de ferro que não estão ligados aos átomos de oxigênio, pode agir como ácidos de Lewis, coordenando-se com diferentes moléculas (LAURENT *et al.*, 2008).

Essa propriedade permite envolver a magnetita nanoparticulada com vários tipos de revestimentos, formando estruturas do tipo *core and shell* (caroço e casca), descrito na Figura 4:



Nanopartícula sem revestimento

Nanopartícula com revestimento

Figura 4 – Ilustração de tipos de nanoestruturas. (a) Núcleo (core - caroço) de magnetita sem revestimento e (b) núcleo de magnetita com revestimento (shell - casca), (LAURENT *et al.*, 2008).

A estrutura do núcleo pode modificar a carga superficial e como tal, condicionar a dispersibilidade e a estabilidade coloidal, por exemplo, sendo possível, ainda, promover a inserção de um ligante funcional, através do material constituinte da casca, de modo que as nanoestruturas apresentem seletividade nas suas propriedades e funcionalidades (ELIAS & TSOURKAS, 2009), o que justifica a sua adequação às inúmeras aplicações.

Na Química, essas partículas vêm sendo consideradas uma inovação tecnológica com significativo potencial no preparo de amostras, sendo amplamente empregada na técnica de extração em fase sólida magnética (WU *et al.*, 2016; XIE *et al.*, 2014).

Na área ambiental, esses novos compostos produzidos podem ser obtidos a partir de resíduos agroindustriais, possibilitando novos materiais aplicáveis à tecnologia dos adsorventes magnéticos, combinando simultaneamente as técnicas de adsorção e separação magnética nos processos de tratamento de águas residuárias e/ou efluentes industriais. O uso dessas biomassas residuais apresenta uma série de vantagens, primeiro porque permite a reciclagem de um poluente residual sólido, agregando valor ao resíduo agroindustrial e, segundo a remoção de substâncias tóxicas de efluentes com alta eficiência e baixo custo, combinando as técnicas de separação por adsorção e por magnetismo (YANG *et al.*, 2006).

1.4. 1 – Comportamento Magnético das Nanopartículas:

Os materiais de dimensões nanométricas, apresentam alguns fenômenos exclusivos, tais como o superparamagnetismo, no caso das nanopartículas magnéticas (GOESMANN & FELDMANN, 2010).

As propriedades magnéticas macroscópicas de um material são oriundas, principalmente, dos momentos magnéticos associados aos elétrons desse material. Há dois tipos de movimentos do elétron, o movimento rotacional ao redor do núcleo e o movimento rotacional sobre seu próprio eixo, e cada um desses tem um momento magnético associado, são eles: o momento magnético orbital e o momento magnético de spin (CALLISTER & RETHWISCH, 2011), conforme descrito na Figura 5:

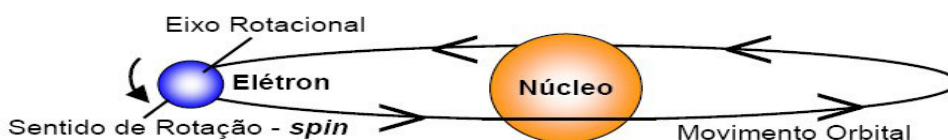


Figura 5 – Representação dos momentos magnéticos atômicos associados ao movimento orbital e ao movimento de spin eletrônico.

Adaptado: CALLISTER & RETHWISCH (2011).

O primeiro pode ser representado por um vetor paralelo ao eixo de rotação e o segundo por um vetor normal ao plano de rotação do elétron. Portanto, os átomos apresentam um momento magnético resultante, também chamado de dipolo magnético, que é a somatória vetorial dos momentos dos elétrons, podendo ocorrer:

Diamagnetismo: Condição em que há o cancelamento de todos os momentos magnéticos e o átomo não apresenta momento resultante na ausência de um campo magnético externo;

Paramagnetismo: Condição em que há apenas o cancelamento parcial dos momentos magnéticos e o átomo exibe um momento magnético resultante, mesmo sem estar sob a ação de um campo magnético externo.

Em sólidos estendidos, ou seja, em materiais constituídos por diversos átomos (*bulk*), os tipos mais comuns de comportamento, são: diamagnetismo, paramagnetismo e ferromagnetismo (YOUNG III, 2009).

No diamagnetismo, na ausência de um campo magnético externo os átomos não apresentam momentos magnéticos resultantes e por esse motivo os materiais estendidos não apresentam um momento magnético líquido. Porém, na presença de um campo magnético, há uma mudança no movimento orbital dos elétrons, gerando um magnetismo de baixíssima magnitude e em sentido contrário ao campo magnético aplicado (CALLISTER & RETHWISCH, 2011).

No paramagnetismo, devido ao cancelamento incompleto dos momentos magnéticos dos elétrons, na ausência de um campo externo, a orientação randômica dos dipolos magnéticos é de tal forma que promove um momento magnético resultante igual a zero. Já na presença de um campo magnético, esses dipolos alinham-se no mesmo sentido do campo aplicado e se somam, ampliando assim a magnitude do campo magnético total (YOUNG III, 2009).

No ferromagnetismo há um momento magnético permanente, mesmo na ausência de um campo externo, e comumente manifesta magnetizações muito grandes e persistentes. Isto ocorre devido a alguns efeitos cooperativos que acontecem entre os momentos magnéticos dos átomos do material, geralmente metálico, que resulta em um alinhamento dos dipolos magnéticos atômicos e propicia uma magnetização remanente mesmo na ausência do campo. Outra importante característica dos materiais ferromagnéticos estendidos é a presença de pequenas regiões orientadas ao acaso, nas quais os momentos de dipolo encontram-se alinhados em uma mesma direção. Esses alinhamentos dos momentos nos sólidos ferromagnéticos são conhecidos como domínios magnéticos (CULLITY & GRAHAM, 2011).

Tais regiões são separadas por interfaces móveis chamadas de paredes de domínios. Nessas interfaces, os momentos atômicos vão alterando gradativamente a sua direção, de modo a alinhar-se novamente no sentido dos momentos pertencentes ao domínio magnético adjacente, descritos na Figura 6:

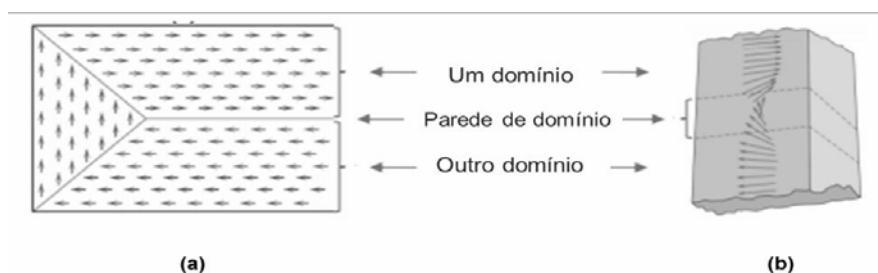


Figura 6 – Representações esquemáticas dos (a) domínios magnéticos com regiões com grupos de dipolos magnéticos alinhados em um mesmo sentido, separados por paredes de domínio; e (b) mudança gradual dos dipolos magnéticos na região da parede entre os domínios magnéticos.

Adaptado: CULLITY & GRAHAM (2011).

O magnetismo de um sólido é originado a partir das contribuições dos elétrons que constituem este sólido e as propriedades quânticas dos elétrons que determinam o comportamento magnético de um sólido são: o momento angular de spin (s) e o seu momento angular orbital (l), uma vez que os elétrons também carregam carga elétrica e devido ao seu movimento nas órbitas quânticas também contribuem para o momento magnético (GOYA *et al.*, 2008; VEISEH *et al.*, 2010).

Se um material magnético é colocado em um campo magnético de intensidade H , os momentos atômicos individuais no material contribuem para a resposta global, a indução magnética, conforme Lei de Biot-Savart:

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}),$$

onde μ_0 é a permeabilidade do espaço livre, e a magnetização $M = m/V$ é o momento magnético por unidade de volume, onde m é o momento magnético em um volume V do material. Todos os materiais são magnéticos, até certo ponto, com a sua resposta

dependendo da sua estrutura atômica e temperatura. Eles podem ser convenientemente classificados em termos de susceptibilidade magnética volumétrica χ , onde

$$\mathbf{M} = \chi \cdot \mathbf{H},$$

descreve a magnetização induzida em uma material por H . Os materiais que não apresentam uma magnetização espontânea são classificados como paramagnéticos, para o qual χ está na faixa 10^{-6} a 10^{-1} , ou diamagnéticos, com χ na faixa de 10^{-6} a 10^{-3} . No entanto, alguns materiais exibem estados magnéticos ordenados e apresentam magnetização espontânea mesmo sem um campo aplicado. Esses materiais são classificados como ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos, onde o prefixo se refere à natureza da interação de acoplamento entre os elétrons no material (PANKHURST *et al.*, 2003), conforme diagrama da Figura 7:

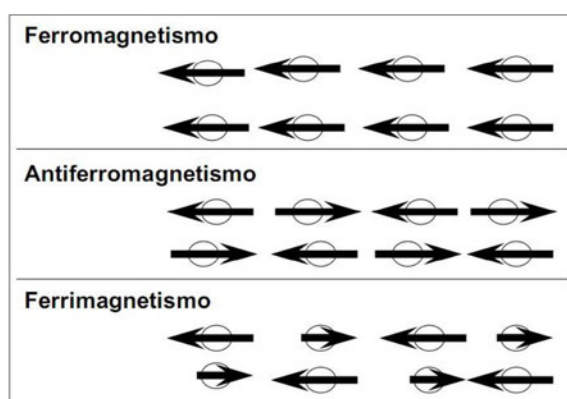


Figura 7 – Ilustração dos arranjos dos dipolos para o ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo (PANKHURST *et al.*, 2003).

A susceptibilidade dos materiais ordenados não depende apenas da temperatura, mas também de H , o que dá origem à forma sigmoideal característica da curva $M-H$, com M se aproximando do valor de saturação para grandes valores de H . Além disso, em materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos, com frequência vê-se uma histerese, que é uma irreversibilidade do processo de magnetização que está relacionado com a fixação das paredes de domínio magnético em impurezas ou grãos no interior do material, bem como aos efeitos intrínsecos, como a anisotropia magnética da rede cristalina. Isto dá origem a curvas $M-H$ abertas, chamadas curvas de histerese. As formas destas curvas são determinadas, em parte, pelo tamanho de partícula: em partículas grandes (da ordem de um micron ou mais), existe um estado multi-domínio que leva a um ciclo de histerese amplo desde que este tenha relativamente pouca energia para fazer as paredes de domínio se moverem, enquanto que, em partículas menores, há um estado de mono-domínio que leva a um ciclo de histerese estreito (PANKHURST *et al.*, 2003).

O superparamagnetismo pode ser observado em partículas com diâmetros da ordem de algumas dezenas de nanômetros ou menos. Nestas partículas, o momento magnético da partícula como um todo flutua em resposta à energia térmica enquanto

os momentos atômicos individuais mantêm seu estado ordenado uns em relação aos outros. Este tipo de arranjo magnético leva a um comportamento não histerético, mas ainda sigmoidal, como mostra a Figura 8:

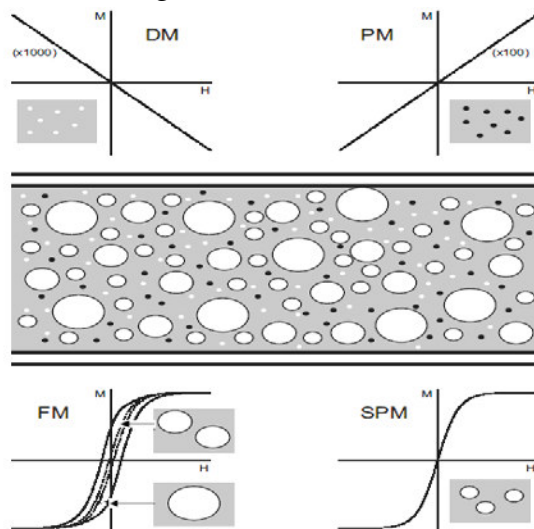
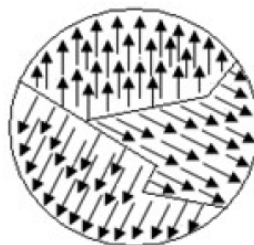
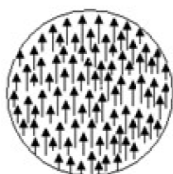


Figura 8 – Resposta magnética associada às diferentes classes de materiais magnéticos. As curvas $M-H$ são representadas para materiais diamagnéticos (DM), paramagnéticos (PM), ferromagnéticos com uma resposta de multi-domínio (--- no diagrama FM), ferromagnéticos com uma resposta mono-domínio (— no diagrama FM) ou superparamagnético (SPM) (PANKHURST *et al.*, 2003).

O esquema descrito a seguir representa o alinhamento dos domínios característico das nanopartículas magnéticas e seus domínios de intensidade derivados do elevadíssimo aumento da superfície pela drástica redução do volume, verificado nas dimensões nanométricas da magnetita, representando o monodomínio em dimensões menores que seu diâmetro crítico e o surgimento de multidomínios em dimensões superiores ao seu respectivo diâmetro crítico (CULLITY & GRAHAM, 2011).

Nanopartículas de óxido de ferro superparamagnética.

Partículas de óxido de ferro.



(todos monodominios alinhados)

(múltidomínios distintos)

Figura 9 – Representação esquemática da comparação nanopartícula supermagnética mono-domínio magnético com uma nanopartícula maior de óxido de ferro multidomínio magnético.

Adaptado (ELIAS & TSOURKAS, 2009).

Como as partículas superparamagnéticas não são atraídas uma pelas outras, podendo assim serem suspensas na solução, mesmo tendo sido aplicado um campo magnético externo anteriormente (CULLITY & GRAHAM, 2011). Na Figura 10, o esquema ilustrando o comportamento das nanopartículas superparamagnéticas na presença de um campo magnético, os momentos magnéticos das nanopartículas estão alinhados na direção do campo magnético, enquanto na ausência de um campo magnético as nanopartículas estão orientadas aleatoriamente devido às flutuações brownianas:

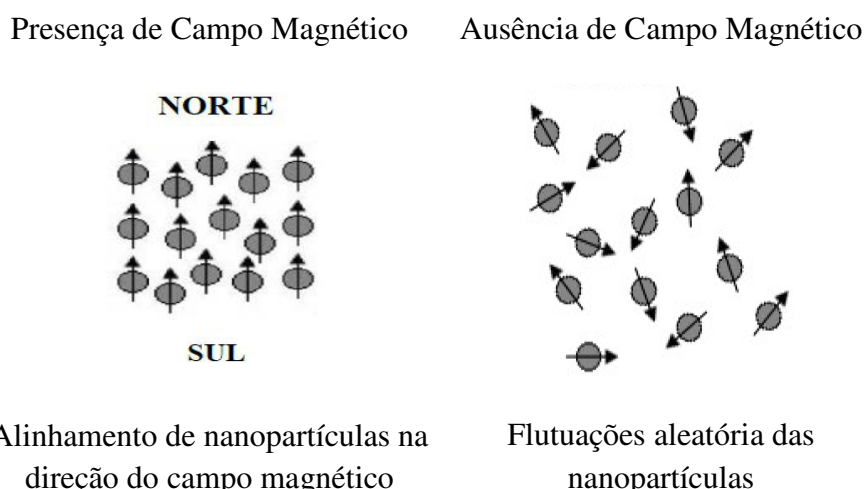


Figura 10 – Esquema ilustrando o comportamento das nanopartículas superparamagnéticas na presença e na ausência de um campo magnético externo.

Adaptado: CULLITY & GRAHAM (2011).

Na escala nanométrica há o surgimento de novas propriedades físicas e químicas não observadas na escala macroscópica ou mesmo na microscópica, levando à descoberta de novos materiais. Tais propriedades surgem em função do confinamento quântico e dos efeitos de superfície. Estes materiais apresentam uma elevada magnetização de saturação, o qual permite um controle do seu movimento, mediante a ação de um campo magnético, sem que haja a retenção do magnetismo pelo material, após cessada a aplicação do campo (CALLISTER & RETHWISCH, 2011).

No interior das partículas nanométricas, abaixo do seu diâmetro crítico (10 nm), o material magnético permanece espontaneamente magnetizado em uma só direção, o que leva à formação de um supermomento magnético. O momento magnético total de uma partícula nanométrica poderá ser até 10000 vezes maior que os momentos atômicos dos átomos constituintes (GOLLAVELLI *et al.*, 2013).

Em partículas cujo tamanho é igual ou inferior ao tamanho crítico, o momento magnético torna-se altamente influenciado pela variação da temperatura. Quanto maior a temperatura, ou mesmo quanto menor o volume, menor o tempo que

uma partícula levará para passar de um estado de equilíbrio a outro. Nessas condições, o sistema passa a estar no estado superparamagnético. Dessa forma, estar no estado superparamagnético significa diminuir o tempo de relaxação, ou seja, o tempo médio que uma partícula leva para passar de um estado de equilíbrio a outro. Se a temperatura é baixa o suficiente ou se as partículas são maiores que o tamanho crítico, diz-se que o sistema está no estado bloqueado (CULLITY & GRAHAM, 2011).

Analisando-se, agora, o comportamento de uma partícula isolada no estado de monodomínio, a energia anisotrópica por partícula, responsável por manter os momentos magnéticos atômicos alinhados em uma direção, pode ser expressa por: $E(\theta_a) = K_a V \sin^2 \theta_a$, onde K_a é a constante anisotrópica, V o volume da partícula e θ_a o ângulo entre o eixo de fácil magnetização e a direção da magnetização. Desse modo, sendo $K_a V$ a barreira energética que separa as duas direções de fácil magnetização contrárias, nanopartículas com diâmetros menores de 10 nm passam a exibir valores de energia anisotrópica menor que a energia térmica do ambiente, kT , onde k é a constante de Boltzmann e T a temperatura. Logo, a direção dos momentos magnéticos de spin dessas nanopartículas fica instável (desestabilizado) e, assim, a magnetização total do material é nula na ausência de um campo externo e o seu comportamento magnético é como o de um material paramagnético. Porém, na presença de um campo H , a sua resposta magnética é rápida, exibindo valores de M_s muito maiores que as de um material paramagnético, ou seja, sua susceptibilidade magnética é elevada, principal propriedade do superparamagnetismo (CULLITY & GRAHAM, 2011; PANNEERSELVAM & CHOI, 2014).

1.5 - Biossorção: Tecnologia Alternativa

O processo de adsorção é a transferência de massa de íons ou moléculas de uma fase líquida, sólida ou gasosa para outra fase, geralmente sólida. A fase que perde as espécies químicas é definida como adsorvato e a fase que recebe como adsorvente (SANTOS *et al.*, 2016). Há dois tipos gerais de adsorção: a física e a química. A classificação do mecanismo predominante de adsorção deve-se a energia em que ocorre a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Quando a energia dessas ligações é de natureza física, a adsorção é classificada como fisissorção, predominando a ação de pequenas forças intermoleculares, por exemplo, interação de dispersão, ou interação dipolo-dipolo ou forças de van der Waals ou forças da dispersão de London, entre as fases. Logo, a molécula do adsorvato não está presa à superfície do adsorvente, podendo se mover pelo material fixador, sendo, geralmente, reversível. Quando a energia das ligações envolve uma interação de natureza química por meio de combinações efetivas, o processo de adsorção é classificado como uma quimissorção (CORTRIGHT *et al.*, 2002).

Nos processos em que o adsorvente é uma biomassa, ativa ou inativa, o fenômeno é definido como bioissorção e a biomassa como bioissorvente (PARK *et al.*, 2011; SANTOS *et al.*, 2016).

A bioissorção tem sido definida como a propriedade de certas biomoléculas (ou tipos de biomassas) de se ligar e concentrar os íons selecionados ou outras moléculas de soluções aquosas (BHATNAGAR *et al.*, 2010).

Todos os bioissorventes são oriundos de alguma forma biológica, seja de origem vegetal ou animal. Quando formas ativas são utilizadas como bioissorventes (microorganismos ou plantas que hiperacumulam a espécie adsorvida) os sistemas de remoção se tornam mais complexos, envolvendo rotas metabólicas de bioacumulação. Quando a remoção do adsorvato ocorre por massas inativas, como, por exemplo, resíduos agrícolas, envolvem processos físicos e ou químicos que ocorrem devido a algum tipo de afinidade entre o adsorvente e adsorvato (FAROOQ *et al.*, 2010).

Nos processos de bioissorção de metais, os íons metálicos geralmente são retidos na superfície dos bioissorventes pela ocorrência, individual ou simultânea, de diversos tipos de processos, como quimioissorção, complexação, adsorção-complexação nos poros, troca iônica, microprecipitação, condensação de hidróxidos na superfície e adsorção na superfície (SANTOS *et al.*, 2016). A predominância de um ou mais mecanismos que ocorrem durante a retenção de íons metálicos em um bioissorvente de origem vegetal estão diretamente relacionados aos grupos funcionais químicos existentes no material (FAROOQ *et al.*, 2010). Esses grupos normalmente estão presentes em estruturas contidas na parede celular da biomassa ou biomaterial que engloba macromoléculas de celulose organizadas na forma de microfibrilas cercadas por hemiceluloses, lignina, pectina e pequenas porções de proteínas vegetais. Essas macromoléculas por meio dos seus grupos funcionais químicos (alcoóis, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, fenóis e éteres) tendem a doar elétrons para o cátion metálico estabelecendo, assim, a ligação entre o íon metálico e o bioissorvente (DEMIRBAS, 2008).

A energia envolvida nessas interações define a capacidade de adsorção e depende tanto das características químicas e físicas do adsorvente, como das propriedades do adsorvato, uma vez que as substâncias interagem com o adsorvente de forma diferente, dependendo de uma série de fatores, primordialmente das condições do meio a serem utilizadas e da estrutura e tipo do bioissorvente empregado (PARK *et al.*, 2011).

Nos últimos anos, o processo de bioissorção tem aparecido como uma técnica de grande potencial para o tratamento de efluentes industriais, principalmente devido à utilização de adsorventes naturais obtidos de subprodutos da indústria e da agricultura. Muitos estudos têm comprovado a eficiência destes adsorventes para o tratamento de águas e efluentes contaminados (SANTOS *et al.*, 2016).

Em países em desenvolvimento, existe uma grande necessidade de utilizar materiais de baixo custo em processos de tratamento de águas contaminadas. Atualmente, o carvão ativo ainda é o adsorvente mais utilizado para a remoção de contaminantes de fontes de água potável, porém, a utilização deste adsorvente está limitada devido a seu alto custo de utilização e regeneração, principalmente, no tratamento de efluentes industriais, além da utilização de agentes complexantes (CRINI, 2006).

Para se obter resultados satisfatórios em processos de adsorção é muito importante a escolha do adsorvente mais adequado ao processo. Este deve apresentar características como: alta capacidade de adsorção, ser de baixo custo, facilmente disponível, altamente seletivo e apresentar longo tempo de vida útil (REDDY & YANG, 2005).

As principais vantagens para a utilização de bioadsorvente, são (DEMIRBAS, 2008); VALDMAN & LEITE (2000):

- Possuem inexpressivo valor comercial decorrente do fato de serem restos de processos produtivos ou por estarem disponíveis na natureza em quantidades apreciáveis.
- Normalmente o bioadsorvente a ser utilizado tem origem regionalizada (determinada pela condição climática, tipo de solo, relevo etc.), podendo ser aproveitado por indústrias situadas na mesma região, resultando na minimização dos custos com transporte.
- São de beneficiamento simples e robusto, sem que ocorra a necessidade de emprego de reagentes químicos de elevado custo durante a etapa de preparação dos mesmos.
- São oriundos de fontes renováveis, o que garante o seu reabastecimento.
- Podem ser reutilizados após os processos de dessorção (dependendo de sua estrutura, resistência química e ainda do tipo de interação com o adsorvato).
- O processo de dessorção torna possível a recuperação do metal adsorvido, por dessorção ou incineração do bioadsorvente (formação de óxidos).
- Ao contrário do que ocorre na maioria dos processos convencionais, o emprego de bioadsorventes apresenta alta eficiência para remediação de efluentes contendo baixas concentrações de íons metálicos.

Dentre os vários parâmetros que determinam a aplicabilidade de uma biomassa como bioadsorvente é a sua capacidade de adsorção em relação à espécie química a ser adsorvida.

A capacidade de adsorção, segundo (DEMIRBAS, 2008; PARK *et al.*, 2011; SANTOS *et al.*, 2016) é afetada por vários fatores, tais como:

- Tempo de contato – o contato entre os mesmos é otimizado através da utilização de sistemas de agitação. A adsorção é máxima quando o sistema atingir o equilíbrio, ou seja, o momento no qual a concentração de adsorvato torna-se constante na solução.
- pH do meio – o pH do meio de adsorção é extremamente importante, pois sua

variação pode ativar ou desativar sítios ativos presentes, alterando a capacidade de adsorção

- Massa de biossorvente – a quantidade de massa do biossorvente utilizada influencia na quantidade de sítios ativos presentes, mas também proporciona outros fenômenos como associação entre as partículas de adsorvente, reduzindo o número de pontos de adsorção.

- Concentração inicial da espécie a ser adsorvida – este parâmetro é extremamente importante, pois a diferença dessa concentração em relação à concentração das espécies a serem adsorvidas nas imediações da superfície do biossorvente gera uma força motriz de difusão das espécies, facilitando as interações com os sítios de adsorção.

Um bom adsorvente é aquele que possui um grande número de sítios ativos disponíveis para interação e elevada capacidade de adsorção em relação à espécie de interesse a ser adsorvida. Os sítios ativos são pontos de adsorção constituídos por um ou mais grupos funcionais químicos, distribuídos pela superfície do biossorvente capazes de promover as interações com o adsorvato (DEMIRBAS, 2008).

Na biossorção, a captura dos íons metálicos pela biomassa é um processo passivo que se dá por interações físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa. O processo baseia-se em diferentes mecanismos, sendo um processo relativamente rápido, podendo ser reversível, e por isso mostra-se adequado para a remoção de íons metálicos (BHATNAGAR *et al.*, 2010; KUYUCAK & VOLESKY, 1988).

O processo de biossorção ocorre, primordialmente, devido à grande afinidade do adsorvente pelas espécies do adsorvato, sendo atraído e capturado por diferentes mecanismos e, o processo continua até atingir o equilíbrio entre os íons capturados e os íons dissolvidos, em diferentes etapas, que são: a adsorção, uma separação sólido-líquido e uma possível regeneração da biomassa carregada com o metal (BASCI *et al.*, 2004), como pode ser observado no diagrama apresentado na Figura 11:

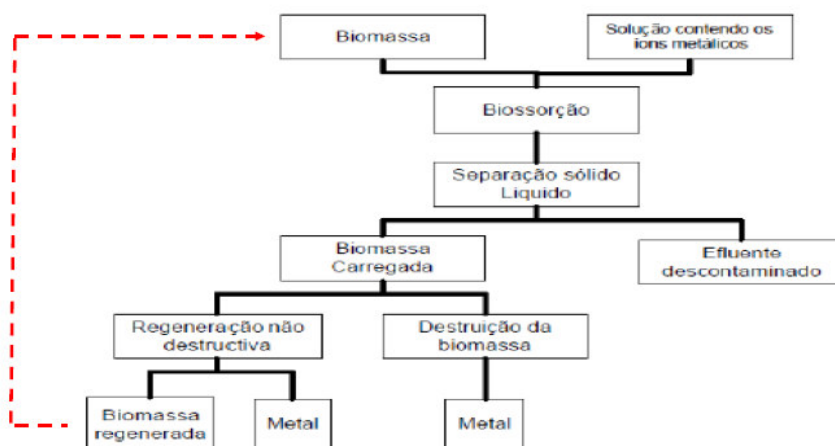


Figura 11 – Diagrama esquemático de um processo de biossorção.

Adaptado: BASCI *et al.* (2004)

O entendimento dos mecanismos pelos quais os bioissorventes acumulam metais é importante para o desenvolvimento de processos de concentração, remoção e recuperação de metais de soluções aquosas. Por exemplo, o conhecimento das reações químicas que ocorrem durante a bioissorção do metal pode possibilitar a especificação e controle dos parâmetros do processo para aumentar a velocidade, quantidade e especificidade da acumulação (SANTOS *et al.*, 2016; VOLESKY, 2001).

1.5.1 – Bioissorventes: Materiais Inovadores para Bioissorção

O processo de adsorção tem sido amplamente estudado, entretanto o alto custo dos materiais encontrados comercialmente justifica a pesquisa para desenvolvimento de novos materiais de mais baixo custo. O uso da biomassa proveniente de rejeitos agroindustriais pode ser uma boa alternativa de fontes de materiais inovadores para a bioissorção (FAROOQ *et al.*, 2010; RATHOURE, 2015; ZHENG *et al.*, 2011).

Uma grande variedade de biomassas inativas tem sido apresentada como materiais bioissorventes alternativos para remoção de metais de efluentes industriais (NAMASIVAYAM & SURESHKUMAR, 2008). Recentemente, alguns bioissorventes emergiram como opção de materiais de baixo custo, eficientes e sustentáveis. Estes bioissorventes incluem alguns resíduos industriais e da agricultura, fungos, algas, bactérias e leveduras. Estudos usando bioissorventes têm mostrado que ambas as biomassas vivas ou mortas têm capacidade de adsorver íons metálicos e oferecer uma alternativa potencial de baixo custo aos adsorventes convencionais. Contudo, células vivas estão sujeitas a efeitos tóxicos dos íons metálicos, resultando na morte da biomassa. E ainda, células vivas frequentemente requerem a adição de nutrientes e por isso aumentam a DQO e DBO nos efluentes. Por estas razões o uso de biomassa não viva ou células mortas tem apresentado vantagens, pois requerem menos manutenção e são mais baratas. Além disso, biomassa morta, em muitos casos, pode ser facilmente regenerada e reutilizada (SANTOS *et al.*, 2016).

Produtos agrícolas e derivados são materiais residuais abundantes, e necessitam de descartes adequados. Quando eliminados, por exemplo, pela queima *in situ*, geram CO₂ e outras formas de poluição. Isso cria uma necessidade para a conversão de produtos agrícolas e derivados em produtos de valor agregado. Um possível caminho poderia ser o uso do material como adsorvente para remover íons metálicos tóxicos de efluentes industriais (FAROOQ *et al.*, 2010).

A bioissorção é particularmente utilizada como uma técnica de refino onde as concentrações de íons metálicos em águas residuais variam de 1 a 100 ppm. Esses níveis podem ser reduzidos aos padrões de potabilidade com a combinação das tecnologias existentes. As principais vantagens do processo de bioissorção em relação aos tratamentos tradicionais são a alta qualidade do efluente gerado, seus termos de operação sob uma ampla gama de condições de serviço e sua relação custo-eficiência. E uma importante questão é natureza de baixo custo dos bioissorventes tais

como as biomassas presentes nos rejeitos agroindustriais. O biossorvente totalmente concentrado pode carregar cerca de mil vezes de sua concentração na fase líquida. Esse carregamento pode ser revertido a fim de dessorver os metais. De acordo com PARK *et al.* (2011), vários estudos têm mostrado resultados eficazes. Essa tecnologia também tem algumas novas aplicações como a recuperação econômica de metais pesados, evitando os descartes que podem representar graves riscos ambientais e de saúde.

O custo total do material biossorvente tem um papel determinante para a escolha do tipo de biomassa. Existem vários requisitos para conferir competitividade técnica e econômica para os diferentes tipos de biomassa, tais como (SANTOS *et al.*, 2016):

- apresentar uma capacidade de acumulação elevada;
- naturalmente abundante, e de baixo custo;
- deve ser reutilizável;
- com elevada capacidade de biossorção;
- facilmente adaptável;
- o metal retido pela biomassa deve ser de fácil recuperação e a custo reduzido.

Uma vez que o custo de produção de biomassa pode tornar um processo economicamente inviável à escala industrial, a matéria-prima que constituiu os biossorventes deve ser preferencialmente um material residual ou um subproduto. Dentre os materiais de origem biológica que possuem biomoléculas com capacidade de adsorver íons metálicos, pode-se citar: partes ou tecidos específicos de vegetais: cascas, fibras, bagaços ou sementes; microrganismos (bactérias, microalgas e fungos) e vegetais macroscópicos (algas e plantas aquáticas) vivos ou não (DEMIRBAS, 2008). Os resíduos agrícolas de natureza celulósica constituem fonte abundante de potenciais materiais adsorventes, são um tipo de biomassa disponível, inesgotável, econômica e que tem uma especificidade significativa para íons metálicos (CRINI, 2006).

A Tabela 6 mostra alguns dos biossorventes que vem sendo pesquisados e aplicados para a remoção do cromo (VI) de efluentes industriais:

Tabela 6 – Biossorventes utilizados para remoção de cromo (VI)

Biossorvente	Referência
Fibras, cascas de frutas e sementes	(RAO & REHMAN, 2010)
Algas marinhas	(PARK <i>et al.</i> , 2004)
Farelo de arroz e trigo	(NAMENI <i>et al.</i> , 2008)
Esferas de sílica e turfas	(CRINI, 2006)
Casca de Eucalipto	(SARIN & PANT, 2006)
Madeira e casca de laranja	(RAFATULLAH <i>et al.</i> , 2010)
Lã natural de ovelha	(DING <i>et al.</i> , 2015)
Cascas de crustáceos	(BODDU <i>et al.</i> , 2003)

Pesquisas relacionadas a novas tecnologias para a remoção de poluentes de águas residuárias têm direcionado atenção para o desenvolvimento de adsorventes magnéticos (WEN *et al.*, 2016). Os adsorventes magnéticos são uma combinação de partículas de ferritas superparamagnéticas, como a magnetita, e polímeros sintéticos ou naturais contendo sítios reativos para interagir com os contaminantes. Uma vez carregados de contaminantes, os adsorventes podem ser recuperados do meio aquoso utilizando a força magnética (YANG, J. *et al.*, 2006). Como eles são superparamagnéticos, não se tornam permanentemente magnetizados, de maneira que com a retirada do campo magnético podem ser ressuspensos em outro meio líquido para dessorção dos contaminantes e consequentemente podem ser reutilizados. A estabilidade das partículas superparamagnéticas e dos sítios reativos contribui para o uso e reuso dos adsorventes magnéticos, apresentando vantagens com relação à separação sólido-líquido mais simples, rápido e eficiente por aplicação de um campo magnético (ZHANG *et al.*, 2016).

Geralmente, a etapa de preparação de um bioissorvente consiste na execução de tratamentos físicos de baixo custo, como por exemplo: lavagem, secagem, trituração e peneiração. A sequência desses procedimentos produz um material granulado, podendo ser aplicado como adsorvente. Existe, ainda, a possibilidade de modificação funcional na etapa de preparo do bioissorvente, mas os custos envolvidos nesse processo devem ser elucidados antes de se propor qualquer aplicação em escala industrial (BHATNAGAR *et al.*, 2010).

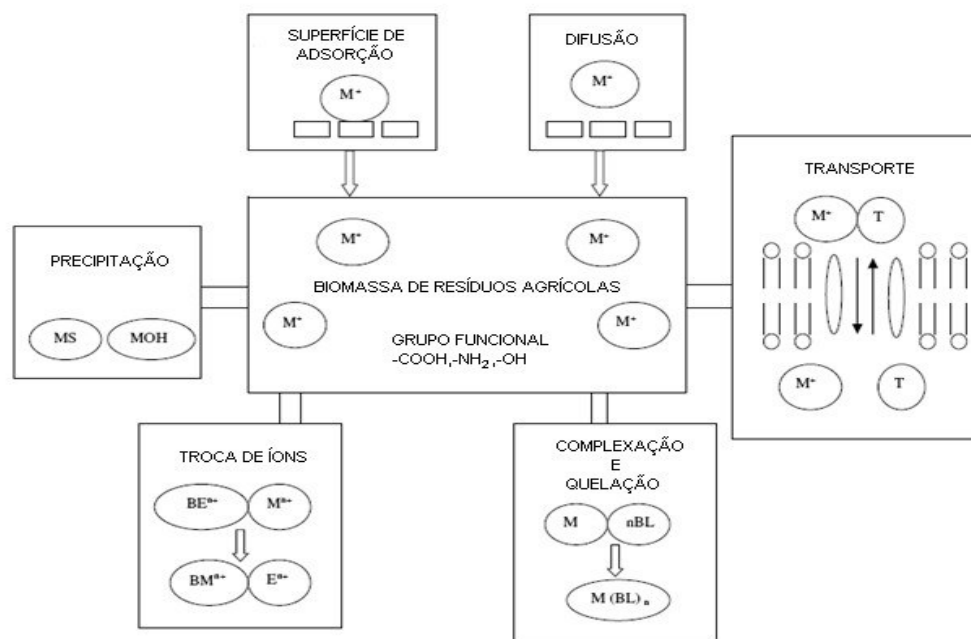
A completa caracterização dos bioissorventes compreende a análise da composição química e física do material, além da elucidação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos das reações da adsorção (SANTOS *et al.*, 2016).

1.5.2 – Mecanismos de Bioissorção

O fenômeno da adsorção consiste na transferência de massa da fase fluida para a superfície de um sólido usado como adsorvente. A operação de adsorção é complexa, pois envolve problemas difusionais, termodinâmicos e cinéticos em uma interface fluido/sólido. Como a bioissorção é uma interação físico/química entre íons metálicos carregados positivamente ou negativamente, grupos aniônicos ou catiônicos da superfície celular respectivamente, espera-se que a captação metálica pelo bioissorvente seja fortemente influenciada pelas condições experimentais, tais como pH e temperatura, que afetam a especificação do metal e grupos reativos. Além disso, é possível que os grupos receptivos do bioissorvente sejam específicos a certos metais (FAROOQ *et al.*, 2010).

O processo de bioissorção pode envolver um ou mais mecanismos como adsorção em superfície através de poros, complexação e quelação, troca iônica,

difusão, entre outros. A Figura 12, apresenta os possíveis mecanismos de bioissorção que podem ocorrer (SUD *et al.*, 2008):



BE^{n+} - biomoléculas com íons trocáveis; nBL – sítios ligantes da biomassa

Figura 12 – Mecanismos de bioissorção (adaptado (SUD *et al.*, 2008)).

Os principais grupos funcionais considerados responsáveis pela bioissorção são acetamidas, alcoóis, carbonilas, grupamentos fenólicos, amidas, aminoácidos, etc. Estes grupamentos apresentam grande afinidade com íons metálicos para formar quelatos ou complexos (CRINI, 2006; PARK *et al.*, 2011; SUD *et al.*, 2008).

1.5.3 – Fatores da Bioissorção

A eficiência do processo de bioissorção de metais pode ser significativamente afetada pelas condições operacionais, tais como: pH, temperatura, concentração inicial do metal, concentração de biomassa, velocidade de agitação e ainda a presença de outros íons em solução (BHATNAGAR *et al.*, 2010).

O pH é um dos fatores mais importantes na bioissorção de íons metálicos. O pH da solução influencia fortemente não só a superfície da biomassa disponível para a bioissorção dos metais, mas também a química dos metais em solução: hidrólises, complexação por ligantes orgânicos/inorgânicos, reações de óxido-redução, precipitação e especiação do metal (SANTOS *et al.*, 2016). Dado que a maioria dos grupos responsáveis pela bioissorção são os carboxílicos, hidroxilas, sulfato e amina, é de esperar que a disponibilidade dos seus centros ativos seja dependente do pH. Dessa forma, o pH ótimo para a remoção de metais está relacionado com o pKa desses grupos funcionais (FAROOQ *et al.*, 2010).

A temperatura do processo de bioadsorção está limitada a uma faixa de temperatura. Geralmente, o aumento da temperatura pode causar a ruptura de ligações e assim formar outros centros ativos, provocando um aumento da afinidade dos centros ativos para com o metal, ou ainda, aumentando a taxa de difusão de íons metálicos da solução para a superfície do bioadsorvente (MEHTA & GAUR, 2005).

Entretanto, o processo de bioadsorção usualmente não é operado em alta temperatura, devido a um aumento do custo operacional. Reações de adsorção são normalmente exotérmicas, então a capacidade de adsorção aumenta com a diminuição da temperatura (FAROOQ *et al.*, 2010).

A concentração da biomassa do sistema de bioadsorção deve ser dimensionada para a quantidade de metais a adsorver, de forma a promover quantidade suficiente de sítios de interação disponíveis para a bioadsorção até a condição de saturação da biomassa e esgotamento da solução (SUD *et al.*, 2008). Porém, a concentração inicial do metal em solução deve ser tal que promova uma taxa de adsorção e um tempo de saturação o mais rápido possível, preenchendo os sítios ativos até a condição de equilíbrio termodinâmico (SANTOS *et al.*, 2016).

1.5.4 – Modelos Matemáticos e Interpretação dos Mecanismos de Bioadsorção

A bioadsorção é uma área de estudo que constitui um grande desafio. A escolha de um modelo para descrever o comportamento real da adsorção, tanto no aspecto cinético, como no de equilíbrio, necessita de ferramentas matemáticas que revelem o quanto os resultados obtidos por esses modelos estão próximos dos valores obtidos experimentalmente (LAURENT *et al.*, 2008). Os sistemas de bioadsorção que possuem modelos bem ajustados podem ser empregados em larga escala, proporcionando facilidades ao controle desses processos. Assim, torna-se possível, utilizando esses modelos, estipular os tempos requeridos para a adsorção máxima, prevendo o tempo de esgotamento do bioadsorvente e, dessa forma, o melhor momento para reposição dos bioadsorventes nos processos de biorremediação (PARK *et al.*, 2011).

O mecanismo cinético baseia-se na diferença de velocidades de difusão das espécies nos poros do adsorvente; por isso, controlando o tempo de exposição do sólido à fase líquida, o adsorvente retém as espécies, que difundem mais rapidamente. O mecanismo de equilíbrio é baseado nas diferentes afinidades entre as espécies e o sólido, sendo as espécies mais fortemente adsorvidas da fase líquida para a fase sólida (TARIQ *et al.*, 2005).

De forma geral, se identificam dois tipos de adsorção: fisioadsorção (adsorção física) e quimioadsorção (adsorção química). Contudo, não é fácil diferenciar entre os dois tipos de adsorção em certos casos, os dois tipos podem ocorrer simultaneamente e pode se ter situações intermediárias. Na fisioadsorção, as interações que se têm entre o adsorvente e o adsorvato são de tipo van der Waals, que são ligações fracas, sendo o processo considerado como processo reversível, enquanto na quimioadsorção, as interações entre adsorvente e adsorvato são ligações químicas (mais fortes). A formação

de ligações químicas durante o processo de adsorção faz com que este seja mais seletivo, dependendo da natureza das substâncias envolvidas (FAROOQ *et al.*, 2010; SANTOS *et al.*, 2016). As principais diferenças estão listadas na Tabela 7 (CRINI, 2006; PARK *et al.*, 2011):

Tabela 7 – Quadro comparativo da adsorção física e química

Adsorção Física	Adsorção Química
Forças de van der Waals	Ligações químicas
Calor de adsorção inferior a 20 kJ/mol	Calor de adsorção superior a 20 kJ/mol
A espécie adsorvida conserva sua natureza	A espécie adsorvida sofre uma transformação dando origem a uma espécie diferente
A quantidade adsorvida depende mais do adsorvato do que do adsorvente	A quantidade adsorvida depende tanto do adsorvato como do adsorvente
Especificidade baixa	Especificidade elevada
Energia de ativação baixa	Energia de ativação pode ser elevada
Adsorção possível em multicamadas	Adsorção no máximo em monocamadas
Fácil dessorção	A dessorção pode ser acompanhada de transformações químicas

Portanto, a quantificação dos parâmetros cinéticos é de grande importância pois permite determinar a velocidade do processo de adsorção, bem como a forma como as variáveis influenciam a sua eficiência e com a aplicação de diferentes modelos aferir possíveis mecanismos de bioadsorção (BHATNAGAR *et al.*, 2010; SANTOS *et al.*, 2016). Com o aprofundamento deste conhecimento, amplia-se o estudo e prevê-se a velocidade com que o poluente é removido da solução aquosa, e torna-se possível a aplicação desta técnica em escala industrial para a despoluição de efluentes reais contaminados por metais pesados (BASCI *et al.*, 2004). Assim, a capacidade de bioadsorção e o tempo de contato necessário, são os parâmetros mais importantes (SANTOS *et al.*, 2016). Nesta perspectiva, é importante determinar de que forma a velocidade de adsorção depende da concentração do adsorbato em solução e de que forma é afetada pela capacidade de bioadsorção ou pelo caráter do bioadsorvente (PARK *et al.*, 2011).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACKERMAN, F. **Why do We Recycle?: markets, values, and public policy.** Island Press, 2013. ISBN 1597267880.

ARAGÃO, W. Coco: pós-colheita. **Série Frutas do Brasil. Brasília: Embrapa,** 2002.

ATIEH, M. A. et al. Removal of chromium (III) from water by using modified and nonmodified carbon nanotubes. **Journal of Nanomaterials**, v. 2010, p. 17, 2010. ISSN 1687-4110.

AVELAR, W.; ROMA, F.; DE LOURDES LONGO, L. Heavy-metal pollution in basin of Sapucaí-Mirim river(northeast of São Paulo state, Brazil), by hide industry. **Arquivos de Biologia e Tecnologia**, v. 40, n. 1, p. 205-212, 1997. ISSN 0365-0979.

AZIZ, A. et al. Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 1, p. 441-447, 2009. ISSN 0304-3894.

BASCI, N.; KOCADAGISTAN, E.; KOCADAGISTAN, B. Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by wheat shell. **Desalination**, v. 164, n. 2, p. 135-140, 2004. ISSN 0011-9164.

BERGMANN, J. et al. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 411-420, 2013. ISSN 1364-0321.

BEYERSMANN, D.; HARTWIG, A. Carcinogenic metal compounds: recent insight into molecular and cellular mechanisms. **Archives of toxicology**, v. 82, n. 8, p. 493, 2008. ISSN 0340-5761.

BHATNAGAR, A. et al. Coconut-based biosorbents for water treatment—a review of the recent literature. **Advances in colloid and interface science**, v. 160, n. 1, p. 1-15, 2010. ISSN 0001-8686.

BODDU, V. M. et al. Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent. **Environmental science & technology**, v. 37, n. 19, p. 4449-4456, 2003. ISSN 0013-936X.

BRUM, M. C.; CAPITANEO, J. L.; OLIVEIRA, J. F. Removal of hexavalent chromium from water by adsorption onto surfactant modified montmorillonite. **Minerals Engineering**, v. 23, n. 3, p. 270-272, 2010. ISSN 0892-6875.

CABALLERO, B.; ALLEN, L. H.; PRENTICE, A. **Encyclopedia of human nutrition.** Academic press, 2012. ISBN 0123848857.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering.** John Wiley & Sons NY, 2011.

CARRIJO, O. A.; LIZ, R. D. S.; MAKISHIMA, N. Fibra da casca do coco verde como

substrato agrícola. **Horticultura brasileira**, v. 20, n. 4, p. 533-535, 2002.

CERVANTES, C. et al. Interactions of chromium with microorganisms and plants. **FEMS microbiology reviews**, v. 25, n. 3, p. 335-347, 2001. ISSN 1574-6976.

CHUKWUMA SR, C. Environmental issues and our chemical world-The need for a multidimensional approach in environmental safety, health and management. **Environmental Management and Health**, v. 9, n. 3, p. 136-143, 1998. ISSN 0956-6163.

CHUN, L.; HONGZHANG, C.; ZUOHU, L. Adsorptive removal of Cr (VI) by Fe-modified steam exploded wheat straw. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 5, p. 541-545, 2004. ISSN 1359-5113.

CINTRA, F. **Fundamentos tecnológicos para a revitalização das áreas cultivadas com coqueiro gigante no nordeste do Brasil**. Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2009. ISBN 8585809353.

CORREIA, D. et al. Uso do pó da casca de coco na formulação de substratos para formação de mudas enxertadas de cajueiro anão precoce. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 25, n. 3, p. 557-558, 2003.

CORTRIGHT, R. D.; DAVDA, R.; DUMESIC, J. A. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. **Nature**, v. 418, n. 6901, p. 964-967, 2002. ISSN 0028-0836.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Bioresource technology**, v. 97, n. 9, p. 1061-1085, 2006. ISSN 0960-8524.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. John Wiley & Sons, 2011. ISBN 1118211499.

DAVIS, C. M.; VINCENT, J. B. Chromium oligopeptide activates insulin receptor tyrosine kinase activity. **Biochemistry**, v. 36, n. 15, p. 4382-4385, 1997. ISSN 0006-2960.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. **Journal of hazardous materials**, v. 157, n. 2, p. 220-229, 2008. ISSN 0304-3894.

DING, W. et al. Chrome-reduced Combination tanning for Cleaner dyed Sheep fur proCeSSing. **Journal of the American Leather Chemists' Association**, v. 110, n. 11, p. 363-371, 2015. ISSN 0002-9726.

DIXIT, S. et al. Toxic hazards of leather industry and technologies to combat threat: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p. 39-49, 2015. ISSN 0959-6526.

DURUIBE, J.; OGWUEGBU, M.; EGWURUGWU, J. Heavy metal pollution and human biotoxic effects. **International Journal of Physical Sciences**, v. 2, n. 5, p. 112-118, 2007.

ELIAS, A.; TSOURKAS, A. Imaging circulating cells and lymphoid tissues with iron oxide nanoparticles. **ASH Education Program Book**, v. 2009, n. 1, p. 720-726, 2009. ISSN 1520-4391.

EMAMVERDIAN, A. et al. Heavy metal stress and some mechanisms of plant defense response. **The Scientific World Journal**, v. 2015, 2015. ISSN 2356-6140.

FAO, F. A. A. O. O. T. U. N., [http:// faostatfao.org/](http://faostatfao.org/) 2016.

FAROOQ, U. et al. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents—a review of the recent literature. **Bioresource technology**, v. 101, n. 14, p. 5043-5053, 2010. ISSN 0960-8524.

FERRAZ, A.; TAVARES, T.; TEIXEIRA, J. Cr (III) removal and recovery from *Saccharomyces cerevisiae*. **Chemical Engineering Journal**, v. 105, n. 1, p. 11-20, 2004. ISSN 1385-8947.

FERREIRA, H. S.; VARELA, M. D. C. R. S. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. 2009. ISSN 0100-4042.

FISCHMAN, R. L. Biological Diversity and Environmental Protection: Authorities to Reduce Risk. **Envtl. L.**, v. 22, p. 435, 1992.

FLORA, S. D. Threshold mechanisms and site specificity in chromium (VI) carcinogenesis. **Carcinogenesis**, v. 21, n. 4, p. 533-541, 2000. ISSN 0143-3334.

FLORENTINO, W. M. et al. Biocompósitos de Poliuretano reforçados com Fibras de Coco Verde Polyurethane reinforced with green coconut fiber biocomposites. 2009.

FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G. T. **Metal pollution in the aquatic environment**. Springer Science & Business Media, 2012. ISBN 3642693857.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. **Journal of environmental management**, v. 92, n. 3, p. 407-418, 2011. ISSN 0301-4797.

GANESHAMURTHY, A.; VARALAKSHMI, L.; SUMANGALA, H. Environmental risks associated with heavy metal contamination in soil, water and plants in urban and periurban agriculture. **Journal of Horticultural Science**, v. 3, n. 1, p. 1-29, 2016.

GARETTI, M.; TAISCH, M. Sustainable manufacturing: trends and research challenges. **Production Planning & Control**, v. 23, n. 2-3, p. 83-104, 2012. ISSN 0953-7287.

GAUR, N. et al. A review with recent advancements on bioremediation-based abolition of heavy metals. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 16, n. 2, p. 180-193, 2014.

GILLESPIE, A. **Climate change, ozone depletion and air pollution: legal commentaries within the context of science and policy**. Brill, 2006. ISBN 9004145206.

GOESMANN, H.; FELDMANN, C. Nanoparticulate functional materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 8, p. 1362-1395, 2010. ISSN 1521-3773.

GOLLAVELLI, G.; CHANG, C.-C.; LING, Y.-C. Facile synthesis of smart magnetic graphene for safe drinking water: heavy metal removal and disinfection control. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 1, n. 5, p. 462-472, 2013. ISSN 2168-0485.

GOMES, L. **Remoção do cádmio de soluções aquosas utilizando fibra de coco da baía visando o tratamento de efluentes**. 2000. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil

GOVIND, P.; MADHURI, S. Heavy metals causing toxicity in animals and fishes. **Research Journal of Animal, Veterinary and Fishery Sciences**, v. 2, n. 2, p. 17-23, 2014.

GOYA, G.; GRAZU, V.; IBARRA, M. Magnetic nanoparticles for cancer therapy. **Current Nanoscience**, v. 4, n. 1, p. 1-16, 2008. ISSN 1573-4137.

GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 26, n. 18, p. 3995-4021, 2005. ISSN 0142-9612.

HATJE, V.; BIDONE, E.; MADDOCK, J. Estimation of the natural and anthropogenic components of heavy metal fluxes in fresh water Sinos river, Rio Grande do Sul state, South Brazil. **Environmental Technology**, v. 19, n. 5, p. 483-487, 1998. ISSN 0959-3330.

HERNÁNDEZ-APAOLAZA, L. et al. Reuse of waste materials as growing media for ornamental plants. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 1, p. 125-131, 2005. ISSN 0960-8524.

HORRIGAN, L.; LAWRENCE, R. S.; WALKER, P. How sustainable agriculture can address the environmental and human health harms of industrial agriculture. **Environmental health perspectives**, v. 110, n. 5, p. 445, 2002.

IBGE, I. B. D. G. E. E. Produção Agrícola Municipal. 2015.

JAIN, P. K. et al. Noble metals on the nanoscale: optical and photothermal properties and some applications in imaging, sensing, biology, and medicine. **Accounts of chemical research**, v. 41, n. 12, p. 1578-1586, 2008. ISSN 0001-4842.

JANK, M. S. et al. Concentration and internationalization of Brazilian agribusiness exporters. **The International Food and Agribusiness Management Review**, v. 2, n. 3, p. 359-374, 2000. ISSN 1096-7508.

JOMOVA, K.; VALKO, M. Advances in metal-induced oxidative stress and human disease. **Toxicology**, v. 283, n. 2, p. 65-87, 2011. ISSN 0300-483X.

JORDAO, C. et al. Distribution of heavy metals in environmental samples near

smelters and mining areas in Brazil. **Environmental technology**, v. 20, n. 5, p. 489-498, 1999. ISSN 0959-3330.

KATSUMATA, H. et al. Removal of heavy metals in rinsing wastewater from plating factory by adsorption with economical viable materials. **Journal of Environmental Management**, v. 69, n. 2, p. 187-191, 2003. ISSN 0301-4797.

KIM, S. D.; PARK, K. S.; GU, M. B. Toxicity of hexavalent chromium to *Daphnia magna*: influence of reduction reaction by ferrous iron. **Journal of hazardous materials**, v. 93, n. 2, p. 155-164, 2002. ISSN 0304-3894.

KIMBROUGH, D. E. et al. A critical assessment of chromium in the environment. **Critical reviews in environmental science and technology**, v. 29, n. 1, p. 1-46, 1999. ISSN 1064-3389.

KORYCKA-DAHL, M.; RICHARDSON, T. Initiation of oxidative changes in foods. **Journal of dairy science**, v. 63, n. 7, p. 1181-1198, 1980. ISSN 0022-0302.

KOTAŚ, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environmental pollution**, v. 107, n. 3, p. 263-283, 2000. ISSN 0269-7491.

KUMAR, A. et al. Review on Bioremediation of Polluted Environment:: A Management Tool. **International journal of environmental sciences**, v. 1, n. 6, p. 1079, 2011. ISSN 0976-4402.

KUYUCAK, N.; VOLESKY, B. Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions. **Biotechnology letters**, v. 10, n. 2, p. 137-142, 1988. ISSN 0141-5492.

LAURENT, S. et al. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. **Chemical reviews**, v. 108, n. 6, p. 2064-2110, 2008. ISSN 0009-2665.

LESLIE-PELECKY, D. L.; RIEKE, R. D. Magnetic properties of nanostructured materials. **Chemistry of materials**, v. 8, n. 8, p. 1770-1783, 1996. ISSN 0897-4756.

LIU, B. et al. As (III) removal from aqueous solution using α -Fe₂O₃ impregnated chitosan beads with As (III) as imprinted ions. **Desalination**, v. 272, n. 1, p. 286-292, 2011. ISSN 0011-9164.

MARINHO, C. et al. Revisiting the Brazilian scenario of registry and protection of cultivars: an analysis of the period from 1998 to 2010, its dynamics and legal observations. **Genetics and Molecular Research**, v. 10, n. 2, p. 792-809, 2011.

MARTINS, C. Evolução da produção de coco no Brasil e o comércio internacional: panorama 2010. **Embrapa Tabuleiros Costeiros. Documentos**, 2011.

MCKINNON, A. et al. **Green logistics: Improving the environmental sustainability of logistics**. Kogan Page Publishers, 2015. ISBN 0749471867.

MEHTA, S.; GAUR, J. Use of algae for removing heavy metal ions from wastewater: progress and prospects. **Critical reviews in biotechnology**, v. 25, n. 3, p. 113-152, 2005. ISSN 0738-8551.

MICHELINI, R.; RAZZOLI, R. Product-service eco-design: knowledge-based infrastructures. **Journal of Cleaner Production**, v. 12, n. 4, p. 415-428, 2004. ISSN 0959-6526.

MOORE, J. W.; RAMAMOORTHY, S. **Heavy metals in natural waters: applied monitoring and impact assessment**. Springer Science & Business Media, 2012. ISBN 1461252105.

NAMASIVAYAM, C.; SANGEETHA, D. Recycling of agricultural solid waste, coir pith: removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto ZnCl₂ activated coir pith carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, n. 1, p. 449-452, 2006. ISSN 0304-3894.

NAMASIVAYAM, C.; SURESHKUMAR, M. Removal of chromium (VI) from water and wastewater using surfactant modified coconut coir pith as a biosorbent. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 7, p. 2218-2225, 2008. ISSN 0960-8524.

NAMENI, M.; MOGHADAM, M. A.; ARAMI, M. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by wheat bran. **International Journal of Environmental Science & Technology**, v. 5, n. 2, p. 161-168, 2008. ISSN 1735-1472.

NRIAGU, J. O. Global metal pollution: poisoning the biosphere? **Environment: Science and Policy for Sustainable Development**, v. 32, n. 7, p. 7-33, 1990. ISSN 0013-9157.

OKORO, H. K. et al. A review of sequential extraction procedures for heavy metals speciation in soil and sediments. 2012.

PANKHURST, Q. A. et al. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. **Journal of physics D: Applied physics**, v. 36, n. 13, p. R167, 2003. ISSN 0022-3727.

PANNEERSELVAM, S.; CHOI, S. Nanoinformatics: emerging databases and available tools. **International journal of molecular sciences**, v. 15, n. 5, p. 7158-7182, 2014.

PARK, D. et al. Optimum condition for the removal of Cr (VI) or total Cr using dried leaves of *Pinus densiflora*. **Desalination**, v. 271, n. 1, p. 309-314, 2011. ISSN 0011-9164.

PARK, D.; YUN, Y.-S.; PARK, J. M. Reduction of hexavalent chromium with the brown seaweed *Ecklonia* biomass. **Environmental science & technology**, v. 38, n. 18, p. 4860-4864, 2004. ISSN 0013-936X.

_____. The past, present, and future trends of biosorption. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 15, n. 1, p. 86-102, 2010. ISSN 1226-8372.

PINTO, E. et al. Heavy metal-induced oxidative stress in algae. **Journal of Phycology**,

v. 39, n. 6, p. 1008-1018, 2003. ISSN 1529-8817.

RAFATULLAH, M. et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. **Journal of hazardous materials**, v. 177, n. 1, p. 70-80, 2010. ISSN 0304-3894.

RAO, R. A.; REHMAN, F. Adsorption studies on fruits of Gular (*Ficus glomerata*): removal of Cr (VI) from synthetic wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1, p. 405-412, 2010. ISSN 0304-3894.

RATHOURE, A. K. Heavy Metal Pollution and its Management: Bioremediation of Heavy Metal. **Toxicity and Waste Management Using Bioremediation**, p. 27, 2015. ISSN 1466697350.

REDDY, N.; YANG, Y. Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications. **TRENDS in Biotechnology**, v. 23, n. 1, p. 22-27, 2005. ISSN 0167-7799.

ROBERTS, S. M.; JAMES, R. C.; WILLIAMS, P. L. **Principles of toxicology: environmental and industrial applications**. John Wiley & Sons, 2014. ISBN 1118982517.

RODRIGUES, S.; PINTO, G. A.; FERNANDES, F. A. Optimization of ultrasound extraction of phenolic compounds from coconut (*Cocos nucifera*) shell powder by response surface methodology. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 15, n. 1, p. 95-100, 2008. ISSN 1350-4177.

ROSA, M. D. F. et al. Caracterização do pó da casca de coco verde usado como substrato agrícola. **Embrapa Agroindústria Tropical. Comunicado Técnico**, 2001.

SAHA, R.; NANDI, R.; SAHA, B. Sources and toxicity of hexavalent chromium. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 64, n. 10, p. 1782-1806, 2011. ISSN 0095-8972.

SANTOS, F. et al. Characterization and use of biosorbents prepared from forestry waste and their washed extracts to reduce/remove chromium. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 13, n. 1, p. 327-338, 2016. ISSN 1735-1472.

SANTOS FILHA, M. M. M. S., G. M. Metais Pesados na água intersticial do Sedimento do estuário do rio Poxim (SE). **Sociedade Brasileira de Química**, p. AB-15, 1996.

SARIN, V.; PANT, K. K. Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark. **Bioresource technology**, v. 97, n. 1, p. 15-20, 2006. ISSN 0960-8524.

SHANKER, A. K. et al. Chromium toxicity in plants. **Environment international**, v. 31, n. 5, p. 739-753, 2005. ISSN 0160-4120.

SIRÉS, I.; BRILLAS, E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review.

Environment international, v. 40, p. 212-229, 2012. ISSN 0160-4120.

SMITH, C. et al. IARC carcinogens reported in cigarette mainstream smoke and their calculated log P values. **Food and Chemical Toxicology**, v. 41, n. 6, p. 807-817, 2003. ISSN 0278-6915.

SOLER, M. et al. Study of molecular surface coating on the stability of maghemite nanoparticles. **Surface Science**, v. 601, n. 18, p. 3921-3925, 2007. ISSN 0039-6028.

SOUZA, L. A. Caracterização de respostas fisiológicas e bioquímicas de Dolichos lablab L. ao cádmio. **UNICAMP - Campinas - São Paulo**, 2014.

SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions—A review. **Bioresource technology**, v. 99, n. 14, p. 6017-6027, 2008. ISSN 0960-8524.

SUMMERSCALES, J. et al. A review of bast fibres and their composites. Part 1—Fibres as reinforcements. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 10, p. 1329-1335, 2010. ISSN 1359-835X.

SWARAN, F. Toxic metals: health effects, and therapeutic measures. **Journal of Biomedical and Therapeutic Sciences**, v. 1, n. 1, p. 48-64, 2014. ISSN 2394-2274.

TAHIR, S.; NASEEM, R. Removal of Cr (III) from tannery wastewater by adsorption onto bentonite clay. **Separation and purification Technology**, v. 53, n. 3, p. 312-321, 2007. ISSN 1383-5866.

TARIQ, S. R. et al. Multivariate analysis of selected metals in tannery effluents and related soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 122, n. 1, p. 17-22, 2005. ISSN 0304-3894.

TARTAJ, P. et al. Advances in magnetic nanoparticles for biotechnology applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 290, p. 28-34, 2005. ISSN 0304-8853.

ÜNLÜ, N.; ERSOZ, M. Removal of heavy metal ions by using dithiocarbamated-sporopollenin. **Separation and Purification Technology**, v. 52, n. 3, p. 461-469, 2007. ISSN 1383-5866.

VALDMAN, E.; LEITE, S. Biosorption of Cd, Zn and Cu by Sargassum sp. waste biomass. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 22, n. 2, p. 171-173, 2000. ISSN 1615-7591.

VEISEH, O.; GUNN, J. W.; ZHANG, M. Design and fabrication of magnetic nanoparticles for targeted drug delivery and imaging. **Advanced drug delivery reviews**, v. 62, n. 3, p. 284-304, 2010. ISSN 0169-409X.

VINCENT, J. B. Elucidating a biological role for chromium at a molecular level. **Accounts of chemical research**, v. 33, n. 7, p. 503-510, 2000. ISSN 0001-4842.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, v. 59, n. 2, p. 203-216, 2001. ISSN 0304-386X.

VRIES, W. et al. Critical loads of heavy metals for soils. In: (Ed.). **Heavy metals in soils**: Springer, 2013. p.211-237.

WALKER, C. H. et al. **Principles of ecotoxicology**. CRC press, 2012. ISBN 1439862664.

WANG; CHEN, C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review. **Biotechnology advances**, v. 24, n. 5, p. 427-451, 2006. ISSN 0734-9750.

WEN, T. et al. A core-shell structure of polyaniline coated protonic titanate nanobelt composites for both Cr (VI) and humic acid removal. **Polymer Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 785-794, 2016.

WHEELER, S. M. **Planning for sustainability: creating livable, equitable and ecological communities**. Routledge, 2013. ISBN 1136482016.

WU, H. et al. Automated magnetic solid-phase extraction for synthetic food colorant determination. **Food analytical methods**, v. 9, n. 3, p. 614-623, 2016. ISSN 1936-9751.

XIE, L. et al. Application of functionalized magnetic nanoparticles in sample preparation. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 406, n. 2, p. 377-399, 2014. ISSN 1618-2642.

YANG et al. Preparation of poly ϵ -caprolactone nanoparticles containing magnetite for magnetic drug carrier. **International journal of pharmaceutics**, v. 324, n. 2, p. 185-190, 2006. ISSN 0378-5173.

YANG, D.-Y. et al. Selenium and mercury in organisms: interactions and mechanisms. **Environmental Reviews**, v. 16, n. NA, p. 71-92, 2008. ISSN 1208-6053.

YANG, J. et al. Preparation of poly ϵ -caprolactone nanoparticles containing magnetite for magnetic drug carrier. **International journal of pharmaceutics**, v. 324, n. 2, p. 185-190, 2006. ISSN 0378-5173.

YOUNG III, H. **Física III: Eletromagnetismo. 12^a Edição**: São Paulo: Addison Wesley 2009.

ZHANG, Y. et al. Monodispersed hierarchical aluminum/iron oxides composites micro/nanoflowers for efficient removal of As(V) and Cr(VI) ions from water. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 662, p. 421-430, 3/25/ 2016. ISSN 0925-8388.

ZHENG, Y.-M. et al. Characterization of hexavalent chromium interaction with *Sargassum* by X-ray absorption fine structure spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and quantum chemistry calculation. **Journal of colloid and interface science**, v. 356, n. 2, p. 741-748, 2011. ISSN 0021-9797.

APRESENTAÇÃO DOS CAPÍTULOS 2, 3, 4 e 5

Essa tese originou um depósito de patente e três artigos científicos. Os trabalhos foram realizados sobre a bioissorção de rejeitos agroindustriais, em especial, os rejeitos de fibra de *Cocos nucifera* tanto *in natura*, quanto magnetizada, por reações de coprecipitação de magnetita para produção de um novo bioissorvente com alta capacidade de remoção de cromo hexavalente, Cr(VI).

O primeiro artigo, intitulado: ***“Biosorption of Cr(VI) using Agroindustrial Residues”***, avaliou a capacidade de bioissorção dos rejeitos de cana-de-açúcar (espécie *Saccharum spp*); da casca do milho (*Zea mays*) e da fibra do *Cocos nucifera*, analisando, as condições experimentais para a bioissorção em termos de pH, concentração inicial e carga dos bioissorventes, tamanho das partículas (granulometria), velocidade e temperatura.

No segundo artigo, intitulado: ***“Biosorption of Cr(VI) using Coconut Fibres from Agroindustrial Residues Magnetized by Magnetite Nanoparticles”***, foi realizado rotas de síntese de coprecipitação de nanopartículas (NPs) de magnetita, em baixas concentrações, promovendo propriedade magnética à biomassa das fibras do *Cocos nucifera* com o objetivo de avaliar e caracterizar o bioissorvente magnético para convalidar a incorporação da nanopartículas magnéticas e a capacidade da bioissorção.

No terceiro artigo, intitulado: ***“Bioissorção de cromo hexavalente, Cr(VI), em Fibra de Cocos nucifera Magnetizada: Avaliação da Capacidade de Saturação e Estudo Cinético”***, foram realizados experimentos para determinar as condições de saturação (equilíbrio) e os parâmetros cinéticos, definindo os modelos de equilíbrio e as constantes cinéticas.

Todos os bioissorventes foram caracterizados pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS), espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), difratometria de raios-X (EDX), fluorescência de raios-X com comprimento de onda de energia dispersiva (FR-X/WD), análise termogravimétrica (TGA), medidas de magnetização, análise do ponto de carga zero (pCZ) e análise superficial específica pelo método de Brunauer, Emmet e Teller (B.E.T).

O lixiviado, efluente obtido na produção das fibras magnetizadas, foi caracterizado pelo parâmetros da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT) e pH.

Como resultado da caracterização dos bioissorventes e dos cálculos dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio, foi possível sugerir os principais mecanismos do processo de bioissorção, facilitando uma possível aplicação em escala industrial, ampliando as estratégias de controle de poluentes e minimizando os impactos ambientais.

Dashboard do Autor

Parabéns, seu trabalho foi submetido com sucesso!

Nº / Trabalho	Status
56393 Biosorption of Cr(VI) using Agroindustrial Residues (/br/realm/sinaferm-sheb-2017/author/submissions/56393)	<div><div></div>Submetido</div>

Biosorption of Cr(VI) using Agroindustrial Residues

ABSTRACT

This work presents the use of Coconut fibers (Cocos nucifera), sugarcane bagasse (Saccharum spp) and corn straw (Zea mays) that were evaluated as Cr(VI) biosorbents by analyzing pH effect on biosorption capacity. The use of these residual biomasses containing high cellulose, hemicellulose and lignin contents is a promising biotechnological alternative for the adsorption of hexavalent chromium, in comparison with conventional techniques. The the Cocos nucifera fiber waste yielded the best biosorption results, both in the form of fibers or in its powdered form with a maximum removal efficiency greater than 90%.

1. INTRODUCTION

Agroindustrial residues produced during processing of coconut, corn and sugarcane consist mainly of cellulose macromolecules (40%), hemicellulose (30%), lignin (20%), proteins, pectin, extractives (non-structural soluble materials such as unstructured sugars, nitrogenous material, chlorophyll and grease) and ash (10%) (DEMIRBAS, 2009; NURCHI and VILLAESCUSA, 2008). These materials have active sites across its surface, which allows it to interact with various chemical species (CHAUHAN and SANKARARAMAKRISHNAN, 2011). Brazil has around 290,000 hectares of coconut trees with a production of two billion fruits/year and growth prospects (FAO, 2015). Over 7 million tons of coconut residue are discarded each year, with an average decay time of about twelve years for complete biodegradation. If we consider other agroindustrial rejects, the amount of disposed biomass extraordinarily increase, losing valuable material that could be reused as biosorbent in a sustainable and clean process. These materials could be used to remove hexavalent chromium from effluents produced by several industries and prevent its release to the environment. Cr (VI) derived compounds are systemic intoxicants classified as carcinogenic and mutagenic by the International Agency for Research on Cancer (IARC), (BRUM et al., 2010). In Brazil, the National Council for the Environment (CONAMA, 2005) has set a limit of tolerance for Cr in drinking water to 0.05 mg/L, which shows the urgent need to develop innovative technologies using new biomass.

2. MATERIAL AND METHODS

2.1. Preparation of Biosorbents

Biosorbent were collected from agroindustries after its processing stages, being obtained as fibers. In the Laboratory of Environmental Biotechnology of the Sergipe Federal University (LABAM - UFS), the following operations were carried out: washing, drying at room temperature with solar exposition for 48 hours, fiber cutting and granulometric classification.

2.2. Biosorption Tests

The biosorption experiments were performed using biomasses of *Cocos nucifera*, sugarcane bagasse (*Saccharum spp*) and corn straw (*Zea mays*) separately using 100 mg of the biosorbent in each test. The biosorbent was added to a 50 mL $K_2Cr_2O_7$ pH 7 solution in an Erlenmeyer (phosphate buffer 100mM), and let to rest for 3 hours at room temperature (27°C +/- 2°C). All the tests were performed in triplicate and the reagents used were of analytical grade. Chromium content determination was performed using the UV-Visible Molecular Absorption Spectrometry technique with the UV-9200 model equipment (FENTON, Japan) at the Environmental Chemistry Laboratory of the Federal University of Sergipe (UFS) at the wavelength of 540 nm using the spectrophotometric method of diphenyl carbazide (ABNT / NBR 13738).

2.3. Biosorption Capacity Studies

Assays were performed in two series, the first with the fibers in uniform sizes of 1 cm and the second with the powder in the 2.34 mm granulometry (retained in ASTM 8) under the conditions described in the biosorption tests to determine the relative capacity of Biosorption.

2.4. Effect of pH

A biosorption test battery was carried out, varying the pH, in the range of 1 to 10, using HCl and NaOH, to determine the optimum pH range corresponding to the best results of the relative removal capacity of chromium by biomasses.

3. RESULTS AND DISCUSSION

All biosorbents had adsorption rates (biosorption) of more than 75% in the powder form, with the highest values for Cocos nucifera fibers with adsorption capacities higher than 90%, under the conditions studied.

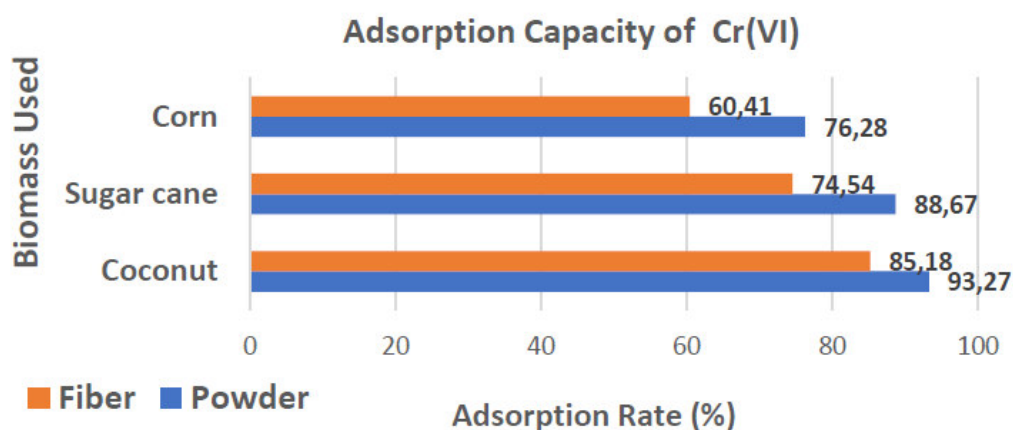


Figure 1 - Experimental Absorption Capacity (biosorption) of biomasses in fiber form (1 cm) and powder (2.36 mm) at pH 7 (phosphate buffer), at room temperature, at rest, with initial concentration of the Cr(VI) solution in 5.0×10^{-1} g/L, mass of the adsorbents in 1.0×10^{-1} g.

As pH determines the speciation of the metals, obtain the optimum absorption value for each adsorbent is essential to optimize kinetic-thermodynamic parameters and maximize biosorption. According to experimental data, the Coco fiber had the optimum pH value of 2, while sugarcane bagasse and corn, pH 5.

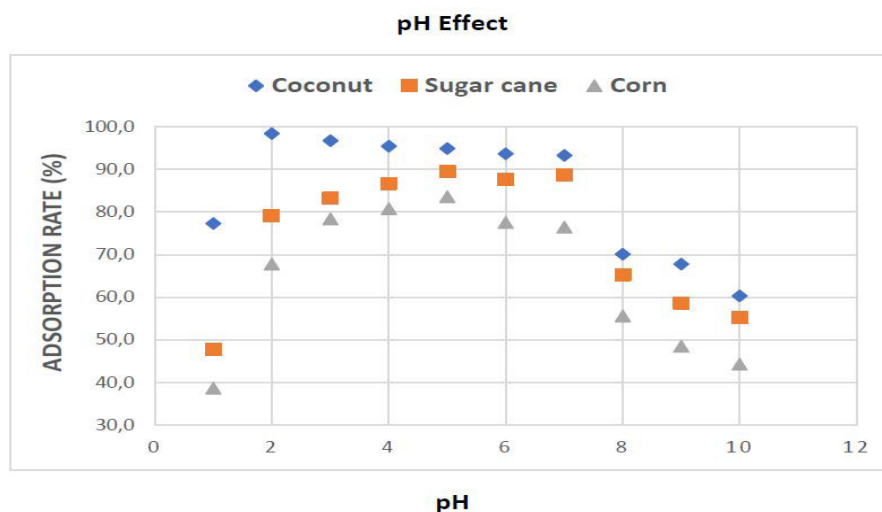


Figure 2 - Experimental data of the pH effect on the adsorption capacity (biosorption) of the biomass powders (2.36 mm), at room temperature, at rest, with initial concentration of Cr(VI) at 5.0×10^{-1} g/L, mass of the adsorbents at 1.0×10^{-1} g.

4. CONCLUSION

All studied adsorbents showed a high capacity of removal of hexavalent chromium, Cr(VI), by the biomasses, particularly by the Coconut fiber (*Cocos nucifera*). The importance of the pH in the biosorption was confirmed, with optimum pH at 2, such as the best adsorption efficiency, for *Cocos nucifera* fibers and 5 for sugarcane bagasse (*Saccharum Spp.*) and corn straw (*Zea mays*). These results prove that using biomass as a biosorbent material is a promising option for Cr (VI) removal from wastewater and subsequently reducing the environmental impact caused by the agroindustrial residue through its reuse. This biosorption study demonstrates the need to (re) evaluate new materials for removal of environmental contaminants with clean and sustainable technologies.

5. REFERENCES

- BRASIL. *Resolução CONAMA*. Conselho Nacional do Meio Ambiente nº. 357 de 18 de março de 2005. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 2005.
- BRUM, M.C.; CAPITANEO, J.L.; OLIVEIRA, J.F. Removal of hexavalent chromium from water by adsorption onto surfactant modified montmorillonite. *Minerals Engineering*, v. 23, n. 3, p. 270-272, 2010.
- CHAUHAN, D. and SANKARARAMAKRISHNAN, N. Modeling and evaluation on removal of hexavalent chromium from aqueous systems using fixed bed column. *Journal of Hazardous Materials*. 185. p. 55-62. 2011.
- CINTRA, F. L. D.; FONTES, H. R.; PASSOS, E. E. M. *et al.* (Ed.). Fundamentos tecnológicos para a revitalização das áreas cultivadas com coqueiro gigante no nordeste do Brasil. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2009. 232 p. p. 37-60.
- DERMIBAS A. Biorefineries: Current activities and future developments. *Energy Conversion and management*, v. 50, n. 11, p. 2782-2801, 2009.
- FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. 2015, disponível em [http:// faostatfao.org/](http://faostatfao.org/) acesso em 12 de janeiro de 2017.
- NURCHI, V. M.; VILLAESCUSA, I. Agricultural biomasses as sorbents of some trace metals. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 252, p. 1178-1188, 2008.

De: eesserver@eesmail.elsevier.com em nome de [Journal of Environmental Management](#)
Para: awilson@infonet.com.br; ingrid_novais@infonet.com.br
Assunto: Thank you for your submission to Journal of Environmental Management
Data: quinta-feira, 6 de abril de 2017 11:07:48

Dear Dr. W. C. Costa,

Thank you for sending your manuscript Biosorption of Cr(VI) using Coconut Fibres from Agroindustrial Residues Magnetised by Magnetite Nanoparticles for consideration to Journal of Environmental Management. Please accept this message as confirmation of your submission.

When should I expect to receive the Editor's decision?

We publicly share the average editorial times for Journal of Environmental Management to give you an indication of when you can expect to receive the Editor's decision. These can be viewed here:

http://journalinsights.elsevier.com/journals/0301-4797/review_speed

What happens next?

Here are the steps that you can expect as your manuscript progresses through the editorial process in the Elsevier Editorial System (EES).

1. First, your manuscript will be assigned to an Editor and you will be sent a unique reference number that you can use to track it throughout the process. During this stage, the status in EES will be "With Editor".
2. If your manuscript matches the scope and satisfies the criteria of Journal of Environmental Management, the Editor will identify and contact reviewers who are acknowledged experts in the field. Since peer-review is a voluntary service, it can take some time but please be assured that the Editor will regularly remind reviewers if they do not reply in a timely manner. During this stage, the status will appear as "Under Review".

Once the Editor has received the minimum number of expert reviews, the status will change to "Required Reviews Complete".

3. It is also possible that the Editor may decide that your manuscript does not meet the journal criteria or scope and that it should not be considered further. In this case, the Editor will immediately notify you that the manuscript has been rejected and may recommend a more suitable journal.

For a more detailed description of the editorial process, please see Paper Lifecycle from Submission to Publication: http://help.elsevier.com/app/answers/detail/a_id/160/p/8045/

How can I track the progress of my submission?

You can track the status of your submission at any time at <http://ees.elsevier.com/JEMA>

Once there, simply:

1. Enter your username: Your username is: awilson@infonet.com.br

If you need to retrieve password details, please go to: http://ees.elsevier.com/JEMA/automail_query.asp

2. Click on [Author Login]. This will take you to the Author Main Menu
3. Click on [Submissions Being Processed]

Many thanks again for your interest in Journal of Environmental Management.

Kind regards,

Ms. Alison Gill

If you require further assistance, you are welcome to contact our Researcher Support team 24/7 by live chat and email or 24/5 by phone: <http://support.elsevier.com>

Biosorption of Cr(VI) using Coconut Fibres from Agroindustrial Residues Magnetized by Magnetite Nanoparticles

ABSTRACT

Research and development of new biosorbents based on biomass has become an important study branch in the removal of heavy metals from industrial wastewater. Cr (VI) compounds are particularly dangerous due its carcinogenic and mutagenic nature. Most conventional wastewater treatments processes use an excessively number of chemicals, have high costs, can cause secondary contamination to the environment and still might not reach the regulation limits. This research uses a patent-pending method to synthesize an innovative biomaterial capable of adsorb Cr(VI) from wastewater using agroindustrial residues from coconut and magnetite nanoparticles. Biosorption results obtained using such material has shown that the magnetization process increased the biosorption capacity, which had its optimum at pH 2 and yielded an adsorption efficiency of 87.38 mg/g for the magnetized *Cocos nucifera* fibre and 23.87 mg/g for the fibre *in natura*. In all evaluated conditions, equilibrium was reached in less than 20 minutes.

Keywords: Biosorption; Hexavalent chromium, Cr (VI); Magnetite nanoparticles; *Cocos nucifera* Biomass.

1. INTRODUCTION

Continuous exploitation of natural resources has caused several environmental problems, such as release of pollution and environmental imbalance, and might had compromised survivability of future generations and society's living conditions.

However, by relying in scientific research and its tools, society can move to a new paradigm, in which urban and industrial development must coexist with the preservation of nature, even in a context of extremely diverse differences, whether economic, social, political or cultural.

Heavy metals have received special attention among monitored pollutants, because they are toxic, non-biodegradable and can be released to the environment by a diverse variety of industrial activities, such as mining. Among those, Cr (VI) stands out for its toxicity and is classified as carcinogenic by the International Agency for Research on Cancer (IARC) (CETESB, 2012, Health and Services, 1999).

Biosorption has proved to be a promising wastewater treatment alternative, either complementing or replacing traditional processes, due natural affinity of biomass for

metallic elements and the biosorbent's extremely low price and high throughput capacity (Park et al., 2011, Fu and Wang, 2011, Cellulose, 2015, SOUZA, 2014).

In this context, the use of *Cocos nucifera*'s fiber as a biosorbent for toxic metals removal is a low-cost alternative to minimize the problems of urban and environmental pollution as well as to reduce costs during industrial wastewater treatment (Fu and Wang, 2011, SOUZA, 2014). Its promising potential as adsorbent material is mainly due its high content of lignin (35-45%) and cellulose (23-43%), well-known biopolymers associated with heavy metals removal (Nasernejad et al., 2005, Pino, 2005).

This work focuses on Cr (VI) biosorption by magnetized *Cocos nucifera* fibre. The magnetization process was realized by incorporating nanoparticles of magnetite to the fibres, to develop superparamagnetic property, through a patent pending method. The magnetic biosorbent has a magnetite nanoparticle core and an outer surface covered by a polymeric matrix with active groups capable of binding to cationic and anionic chemicals. This technology has the potential to replace traditional separation technologies, with competitive adsorption efficiency, low operational cost, with easy applicability, without generation of secondary effluents.

2. MATERIAL AND METHODS

2.1. Chemicals and Stock Solutions

Unless specified, all chemicals used were from analytical grade, obtained from several manufacturers, such as Sigma-Aldrich and Merck. Stock solutions of $K_2Cr_2O_7$ ($1g \cdot L^{-1}$) and $NaOH$ (5M) were prepared and had its composition adjusted when required.

2.2. Fibre Processing

The fibre from *Cocos Nucifera* was provided by ORGANFERT (Zona Rural, Moita Bonita, Sergipe, Brasil) and collected after its grinding and milling processing, being washed thoroughly with water and let dry at room temperature. Fiber length was then standardized to 1 cm using Tyler Sieves.

2.3. Magnetic Biosorbent Synthesis

Biosorbent particles were prepared using a patent-pending protocol, which add magnetized nanoparticles to the fiber. Patent is currently at certification process by INPI (Instituto Nacional de Produção Intelectual do Brasil).

2.4. Biosorption Assays

Fibres biosorption capacity was evaluated in two experiment series. In the first one, 500 of biosorbent was added to a $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solution at 28°C and 200 rpm and pH varying from 1 to 13 to obtain optimum pH value.

The second part consisted in evaluating the fibres capacity at optimum pH, using the same agitation and temperature but with adsorbate concentration of $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Thus, the assay would allow us to obtain an adsorption profile over time. All experiments were performed in triplicate.

2.5. Characterisation Techniques

Either the biosorbent obtained by this project and the fibre *in natura* were characterised both before and after Cr (VI) adsorption using the techniques described below.

2.5.1. Point of Zero Charge (PZC)

Point of Zero Charge on both magnetised and *in natura* fibres were performed using the method described by REGALBUTO and ROBLES (2004).

2.5.2. Magnetization

Magnetization measurement of fibres after magnetic particle incorporation were realised using a Vibrating Sample Magnetometer (VSM), EG & G Princeton Applied Research, model MPMS-7T, coupled with a SQUID sensor – Quantum Design.

2.5.3. Cr (VI) Concentration

Total Cr content was analysed by ICP-OES (ES-720, VARIAN) and Cr (VI) content was determined by spectrophotometry (UV-9200, FENTON) using 1,5-Diphenylcarbazide as complexing agent in a 540-nm wavelength. Calibration curves were obtained using a 1000 ppm standard solution and used to calculate sample's concentration. ICP-OES used a 99.9999% argon gas to obtain plasma.

2.5.4. Scanning Electron Microscopy (SEM)

SEM images were obtained using a LEO Electron Microscopy Leo 440i coupled to a 6070-dispersive energy module from the same manufacturer. Samples were prepared on a EMITECH K450 Sputter Coater, which yields a 200Å thick gold layer. Micrographies were obtained using a 20 Kev accelerating voltage and a 600 pA beam current. Both fibres *in natura* and magnetized were analysed using a 63eV resolution, whilst Cr (VI) adsorbed fibres used a 72eV resolution. A five-iteration ZAF quantitative analysis method was used on all analysis.

2.5.5. Fourier Transformed-Infrared (FTIR)

FT-IR analysis were performed with a Shimadzu FTIR Prestige-21 for both *in natura* and magnetised fibres in the $400 \cdot \text{cm}^{-1}$ to $4000 \cdot \text{cm}^{-1}$ wavelength range using a $4 \cdot \text{cm}^{-1}$ step and 32 scans per sample.

2.5.6. X-Ray Powder Diffraction (XRD)

XRD patterned were recorded with a Philips Analytical X Ray X'Pert-MPD diffractometer with a Cu K α ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) radiation at 40 kV and 40 mA, by a step-scanning method ($\Delta 2\theta=0.0020^\circ$, 0.60 s/step) between $2\theta=5^\circ$ and 70° .

2.5.7. Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence (WDXRF)

All WDXRF Analysis used a Bruker S4 Pioneer device and a P-10 (90% argon and 10% methane) gas mixture. Every sample had 3.0 grams of material, compacted as discs with 40.0 mm diameter and 4.0 mm thickness. Samples were kept at 10^{-6} bar vacuum during measurements.

3. Results and Discussion

3.1. Magnetic Analysis

Magnetic characteristics of magnetite-incorporated fibers were observed through its magnetization curve (figure 1), which shows a hysteresis-free and reversible magnetization behaviour at room temperature ($27^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$).

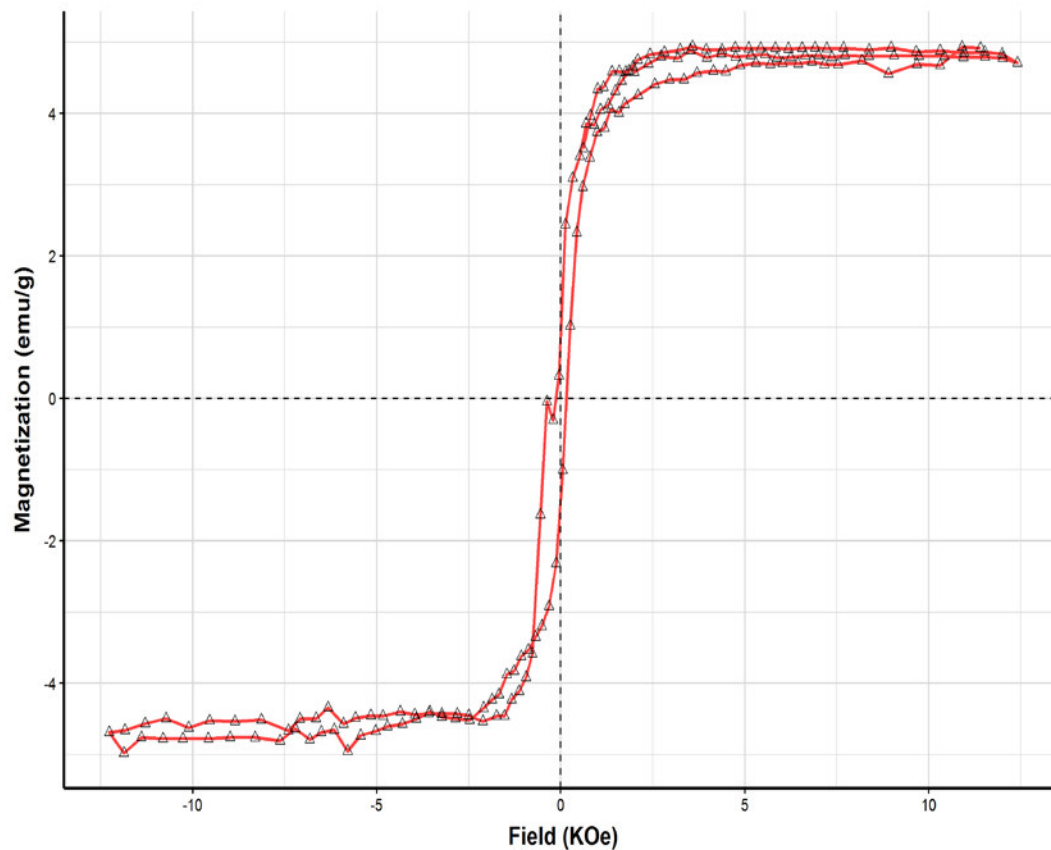


Figure 1 – Hysteresis Curve for the magnetised fibre

Biosorbent's coercivity and remanence were close to zero after the magnetic field removal, which is an intrinsic characteristic of superparamagnetic particles (Wu et al., 2016, Xie et al., 2014, Panneerselvam and Choi, 2014). Magnetic saturation was estimated at $4,97 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$. Besides, hysteresis absence and saturation value suggests that the use of such material on future industrial applications is bound to yield a relatively simple process, in which a saturated biosorbent can be removed from the reaction medium by applying a magnetic field and thus, without filtration or centrifugation steps.

The superparamagnetic property observed on iron oxide particles means that such particles present a high susceptibility to positive magnetic fields but shows no remanence after magnetic field removal (Wu et al., 2016). This behaviour occurs when Brownian fluctuations are sufficiently intense to randomly orient the individual magnetic moments of each particle, leading to zero global magnetization (Xie et al., 2014, Panneerselvam and Choi, 2014, Cullity and Graham, 2011) and which is mostly due nanometric monocrystals that are formed with all aligned magnetic domains (Wu et al., 2016, Panneerselvam and Choi, 2014, Laurent et al., 2008).

3.2. Point of Zero Charge (PZC)

Per the observed fibres behaviour (figure 2-A), pH values at the PZC for the fiber *in natura* were of about 3.19 and for the magnetized fibre of about 3.53, implying that the magnetization process itself caused a pH increase at PZC of 0.34 with consequent reduction of one unit of pH in the region with neutral net surface charge in the adsorbents, region corresponding to pH-PZC (pH at PZC).

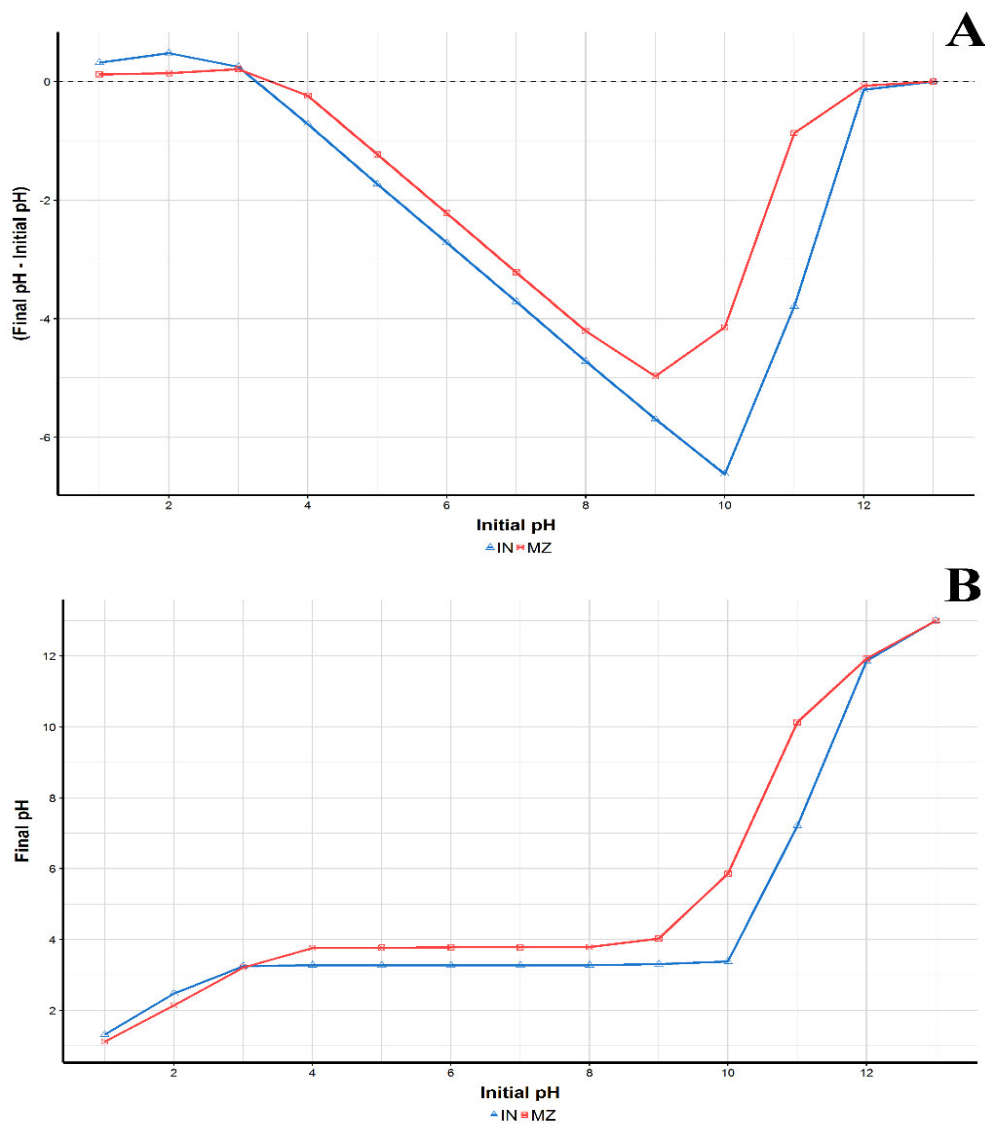


Figure 2 – Point of Zero Charge for both magnetised and in natura fibre

Solution's pH affects the dissociation equilibrium of functional groups. Whether the pH of the solution is above the pH-PZC of the adsorbent material, its functional groups will hold predominantly negative charges. Whilst this first scenario undoubtedly attracts cations, a pH below pH-PZC prevents dissociation of functional groups, i.e., the material will attract anions under extreme acidic conditions (Mitewa and Bontchev, 1985,

Guimarães et al., 2010). Thus, a negative net surface charge is observed for pH values higher than 10, for fibers *in natura*, and pH values higher than 9 for the magnetized fibre, caused a predominantly cationic adsorption (figure 2-B). An anionic adsorption is likely to happen, for both fibres, when pH values are smaller than 4.

3.3. Biosorption Optimal pH

As the speciation of the metals in solution is strongly pH dependent, this variable is essential to the study of the biosorption process, since active sites charge in the biomass changes values as a function of pH variations. Figure 3 shows the effect of the pH on the biosorption capacity for both *in natura* and magnetized fibres.

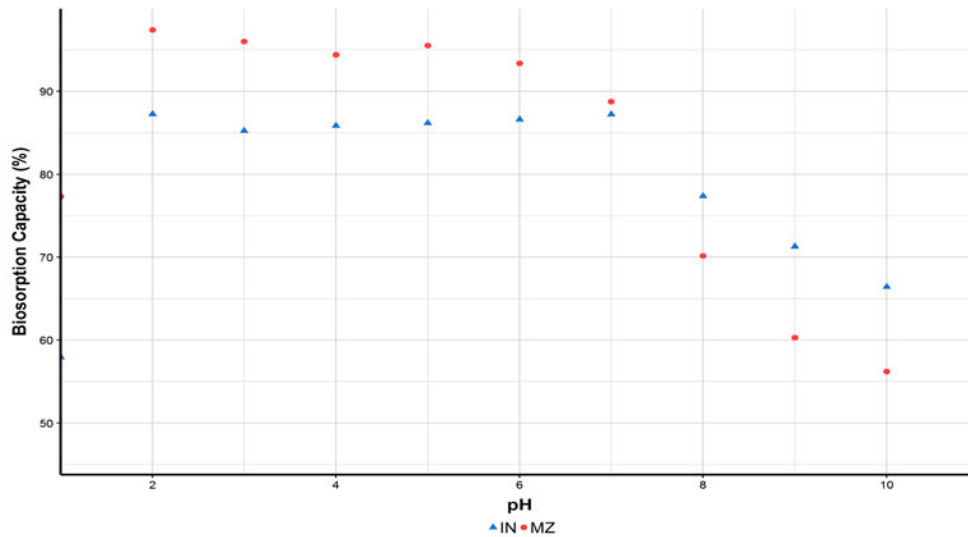
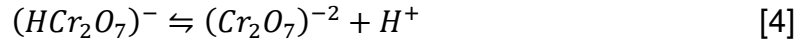
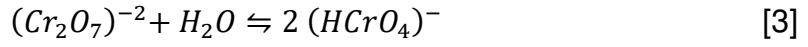
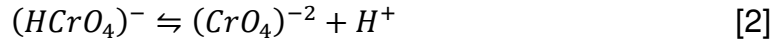
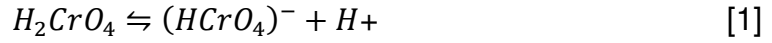


Figure 3 – pH effect on adsorbent capacity for both magnetised and in natura fibre

For both fibres, magnetised or in natura, Cr (VI) removal reached its maximum absorption at pH 2. However, the magnetized fibre yielded 90% removal in the pH range of 2.0 to 5.0, while in natura fibre reached lower adsorption values and showed a decreasing behaviour when pH exceeded 2.5. Besides, in natura fibres shown a slightly better adsorption for pH higher than 8, if compared to magnetized fibre, but with adsorption values lower than 35%.

Zheng et al. (2011) showed that pH effect on Cr (VI) biosorption might be associated with the protonation of oxygen-containing functional groups and the Cr (VI) / Cr (III) redox potential.

In aqueous solution, Cr (VI) reaches an equilibrium strongly dependent on pH, according to Mitewa and Bontchev (1985), and that can be represented as follows:



At pH 2, predominant species is $(HCrO_4)^-$ with about 90%, produced by ionization of the H_2CrO_4 (Reaction 1) and the protonation of the anions of dichromate $(Cr_2O_7)^{2-}$ (Reaction 3), with about 10% free dichromate $(Cr_2O_7)^{2-}$ anions remaining.

3.4. Biosorption Capacity

The biosorption experiments were performed at pH 2, optimal value, 28°C, orbital shaker at 200 RPM, 100 $mg \cdot L^{-1}$ of Cr (VI), and 500 mg of fibres. The total Cr analysis was performed to ensure that biosorption values were exclusively due to Cr (VI). The magnetized fibre has shown biosorption capacity four-fold higher than the fibre *in natura* and its equilibrium occurs in less than twenty minutes. Maximum biosorption were 87.38 $mg \cdot g^{-1}$ and 23.87 $mg \cdot g^{-1}$ for the magnetised fibre and *in natura* fibre, respectively (see Figure 4).

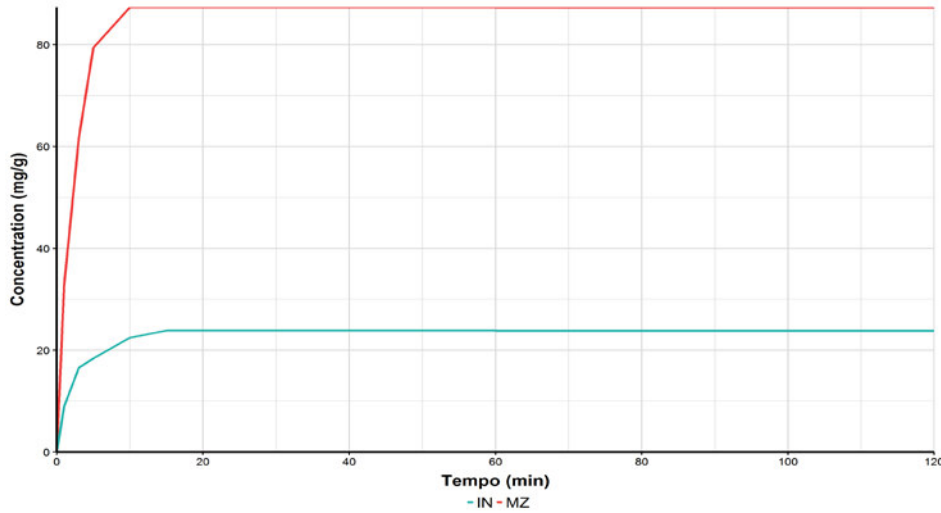


Figure 4 – Adsorption capacity over time for both magnetised and *in natura* fibre at pH 2, optimal value, 28°C, orbital shaker at 200 RPM, 100 $mg \cdot L^{-1}$ of Cr (VI), and 500 mg of fibres

Results shows that the magnetite nanoparticles incorporation process, through coprecipitation, significantly improves *Coco nucifera* fibre Cr (VI) adsorption capacity, suggesting the nanoparticles might work in association with the fibre's intrinsic physical-chemical properties and synergistically empowering Cr (VI) adsorption.

3.5. Scanning Electron Microscope

Micrographs for *in natura* fibres shows an extremely porous material with cavities, pores and tubular ramifications distributed unevenly across the adsorbent surface and with diameter ranging from 10 to 20 μm , as shown in figure 5.

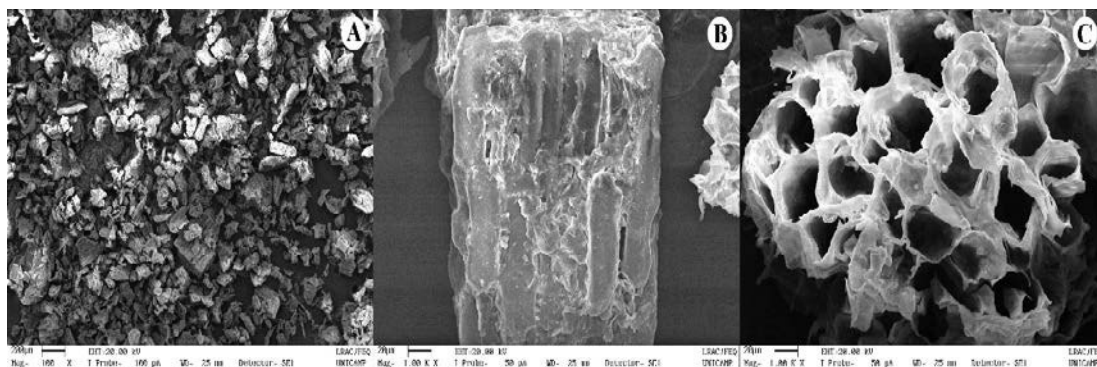


Figure 5 – *Cocos nucifera in natura* fibre's micrographies with a 100x, 500x, 1000x magnification.

On the other hand, magnetised fibres surface shows that the magnetite co-precipitation process caused the decrease fibre porosity (figure 6) by filling the surface gaps (in fibres, veins or pores) of with iron oxide particle of several sizes across the whole surface.

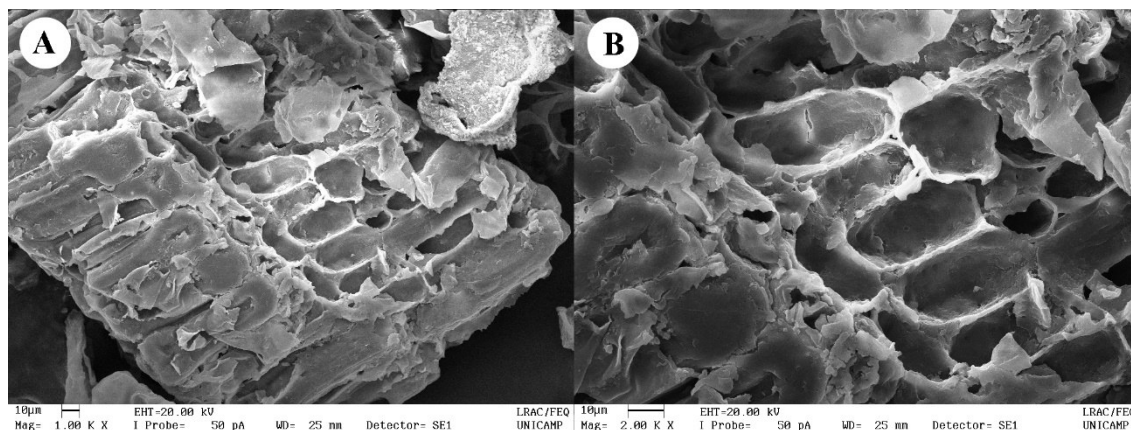


Figure 6 – Magnetised *Cocos nucifera* fibre's Micrographies with a 1000x, 2000x zoom magnitude.

Also, magnetised fibres surface had pores with diameter range a smaller than in the *in natura* fibre (figure 5) which favours a better retention of Cr (VI), due to an increase to active sites regions due nanoparticles presence, which allows the adsorption in the different parts of this material. High resolution micrographs allowed estimate the sizes of precipitated magnetite particles, which ranges from 2 to 10 μm across the adsorbent entire surface.

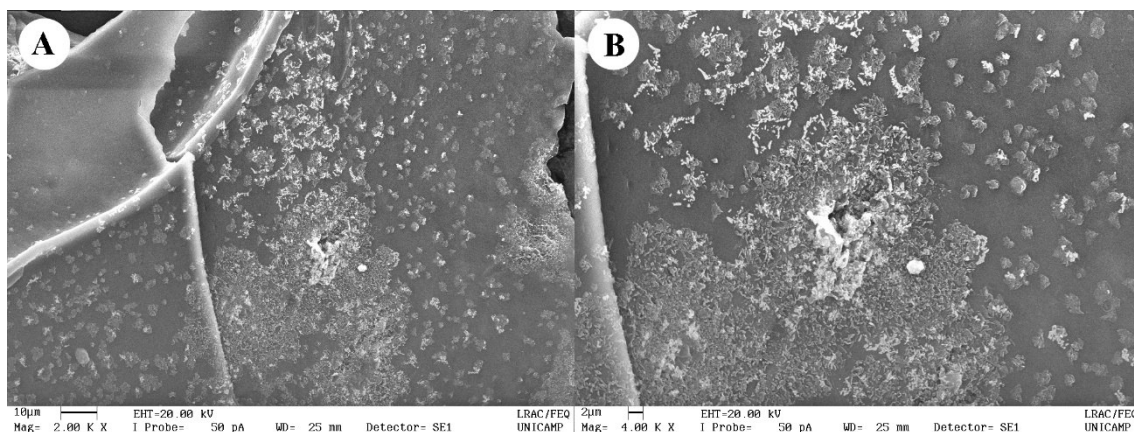


Figure 7 – Magnetised fibre micrography with a magnification of 1000x and 10µm (A) and 2µm (B) scales.

The EDS analyses for magnetised fibres shows representative iron peaks, which correspond to the incorporated magnetite nanoparticles and only responsible for its superparamagnetism, as shown in Figure 8-A. Figure 8-B shows the presence of representative peaks of carbon, oxygen, potassium, magnesium, sodium and chlorine, which are natural species present in the shell and fibres of *Cocos nucifera* and might influence ion exchange processes (8).

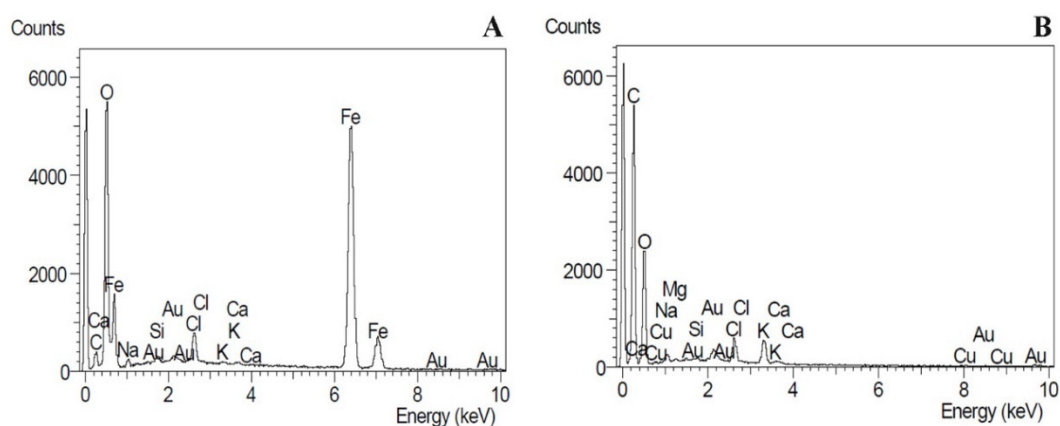


Figure 8 - Energy-dispersive X-ray spectroscopy for both magnetised (A) and in natura (B) fibres.

Biosorbent micrographs after Cr (VI) adsorption revealed that the *in natura* fibres had its pores filled by magnetite particles, whilst magnetised fibres show, in addition to filled pores, the presence of agglomerates along the fibres, indicating an improvement in the adsorption process. The improvement itself is possibly due the physisorption and chemisorption synergetic association resulting from fibres magnetization.

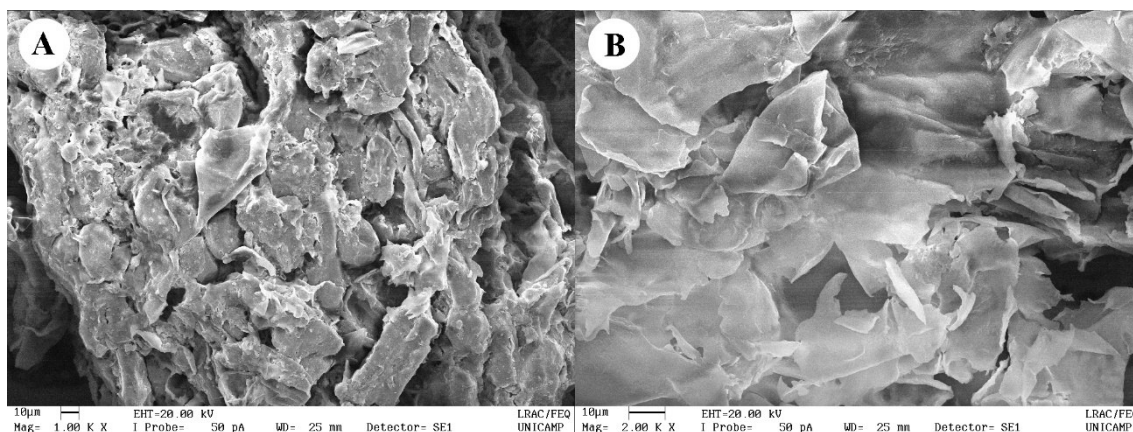


Figure 9 – Micrographies for both *in natura* and magnetised fibres after adsorption with a magnification of 1000x.

The post-biosorption fibre EDS spectra showed the presence of Cr (VI), both in magnetised and *in natura* fibres, proving it promising capability as a biosorbent.

3.6. X-Ray Powder Diffraction (XRD)

Diffraction patterns for *in natura* fibres shows (figure 10-A) an intense peak $2\theta = 28^\circ$ corresponding to the crystallographic plane (002), which is the native cellulose crystallographic plane (Zheng et al., 2011, Elias and Tsourkas, 2009). The fibre spectrum exhibits a low crystallinity due the fibre's high amorphous compounds fraction and high lignin content. Results were used to calculate the lignocellulosic fibres crystallinity indexes, as described by Segal et al. (1959).

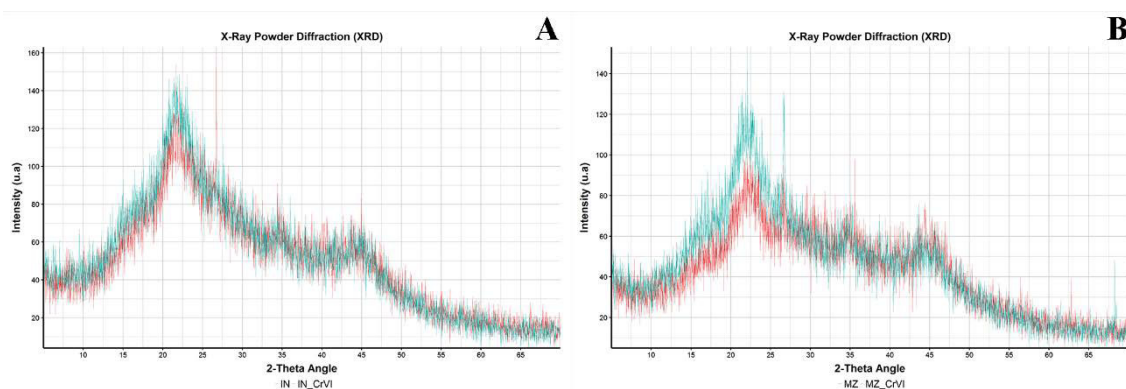


Figure 10 – Diffraction patterns for both *in natura* (A) and magnetised (B) fibres before and after Cr(VI) adsorption.

Diffraction peaks for magnetized fibres figure 10-B, both before and after the biosorption process, had a higher intensity than those observed for *in natura* fibre, according to table 1, which evince reduction of amorphous material and incorporation of

magnetite and Cr (VI), both with defined crystalline structures and that caused an increase of the crystallinity content observed in the respective fibres.

Table 1 – Fibres Crystallinity Index (IC) following method described by Segal et al. (1959).

Material	I_c (%)
<i>In natura</i> Fibre	50,93
Magnetised Fibre	57,75
Cr (VI) Adsorbed <i>in natura</i> Fibre	35,71
Cr (VI) Adsorbed Magnetised Fibre	49,61

The observed crystallinity index increase is a clear evidence of crystalline species presence intensification in the samples. Magnetite nanoparticles were identified by characteristic magnetite peaks observed in a magnetite pebbles (JCPDS - ICDD19 - 629) samples where no fibres were present. Table 2 shows the observed diffraction peaks related to those of the standard.

Table 2: Diffraction peaks for magnetised fibre and for the magnetite standard (JCPDS–ICDD19-629).

Magnetised Fibre		Standard	
2θ Angle	Intensity	2θ Angle	Intensity
30,01	32	30,095	30
35,60	98	35,422	100
43,30	25	43,052	20
53,60	18	53,391	10
57,30	23	56,942	30
62,80	39	62,515	40

The magnetite has a unitary cubic face centered structure with 32 O^{2-} ions and 24 Fe^{2+} and Fe^{3+} ions (Laurent et al., 2008, Elias and Tsourkas, 2009). On the other hand, Cr (VI) has a cubic body centred structure in tetragonal geometry (Mitewa and Bontchev, 1985).

3.7.X-Ray Fluorescence Spectroscopy

Fibre samples were analysed by X-ray fluorescence to identify the elemental composition, qualitatively and quantitatively, as well as possible changes on its fraction along magnetization and biosorption processes, as shown in table 3. The technique itself is remarkably suitable for complex material characterisation due its simultaneous multielement analysis with no need of pre-treatments (HORIBA, 2016, Lima, 2015).

Table 3 - *Cocos nucifera* fibres composition results, analysed both before and after the magnetization and biosorption processes.

Element	in natura (%)	Magnetised (%)	in natura com Cr(VI) (%)	Magnetised com Cr(VI) (%)
C	26.5975	25.8276	26.3198	22.9713
O	71.5273	69.2264	70.9351	62.3072
Na	0.3974	0.8955	0.0000	0.0000
Mg	0.1208	0.0484	0.0000	0.0000
Si	0.2649	0.9071	0.2342	1.2777
P	0.0086	0.0000	0.0000	0.2033
S	0.0295	0.0132	0.0136	0.0112
Cl	0.5277	0.1042	0.1990	0.0849
K	0.3857	0.8098	0.0075	0.6912
Ca	0.1155	0.0476	0.0000	0.0000
Fe	0.0202	2.1202	0.0226	2.9172
Zn	0.0021	0.0000	0.0000	0.0000
Br	0.0028	0.0000	0.0000	0.5407
Cu	0.0000	0.0000	0.0000	0.6505
Cr	0.0000	0.0000	2.2661	8.3449

Results for magnetised fibres supports the incorporation of iron, corresponding to approximately 3% by mass, in the form of nanoparticles of magnetite, which increased biosorption rate of Cr (VI) from $23.18 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ of fibre *in natura* to $91.05 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ in the magnetised fibre, confirming the biosorption tests performed and confirming it as a promising Cr (VI) biosorbent.

4. CONCLUSION

The synthesized biosorbent shown a high Cr (VI) removal capacity and the magnetization process by magnetite nanoparticles has increased in at least than three-fold biosorption capacity. The effects of the pH in the biosorption was evaluated, being observed that adsorptive efficiency reaches its maximum at pH 2.

Biosorbent characterization revealed that incorporated magnetite particles presented sizes ranging from 2 to 10 μm and precipitated throughout the adsorbent entire surface and had a magnetic field capacity of $4.97 \text{ meu} \cdot \text{g}^{-1}$.

At optimal conditions, the best adsorptive efficiency exceeded 90%, reaching a biosorption capacity of $87.38 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ for the magnetized fibre and $23.87 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ for the fibre *in natura* and an equilibrium time of less than 20 minutes.

Therefore, the biosorbent produced by the magnetisation of *Cocos nucifera*'s fibres through magnetite nanoparticles incorporation constitutes a promising material to be used

for Cr (VI) removal in wastewater treatment plants. The biomass nature, as an agroindustrial residues of low cost and high availability, creates a promising alternative for current heavy metal removal from wastewaters.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

Authors would like to thanks FAPITEC (Fundação de Apoio à Pesquisa e Inovação Tecnológica do Estado de Sergipe), CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) and CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) for the financial support.

6. REFERENCES

- CELLULOSE, C. T. C. O. 2015. *CELLULOSE. The Chemistry of Cellulose* [Online]. Available: <http://www.fibersource.com/ftutor/cellulose.htm> [Accessed 18/11/2015 2015].
- CETESB, C. A. D. E. D. S. P. 2012. *Ficha de Informação Toxicológica do Elemento Cromo* [Online]. São Paulo: CETESB. Available: [:http://www.cetesb.sp.gov.br/tecnologia-ambiental/laboratorios/109-informacoes-toxicologicas](http://www.cetesb.sp.gov.br/tecnologia-ambiental/laboratorios/109-informacoes-toxicologicas) [Accessed 08/12/2016 2016].
- CULLITY, B. D. & GRAHAM, C. D. 2011. *Introduction to magnetic materials*, John Wiley & Sons.
- ELIAS, A. & TSOURKAS, A. 2009. Imaging circulating cells and lymphoid tissues with iron oxide nanoparticles. *ASH Education Program Book*, 2009, 720-726.
- FU, F. & WANG, Q. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92, 407-418.
- GUIMARÃES, J. L., WYPYCH, F., SAUL, C. K., RAMOS, L. P. & SATYANARAYANA, K. G. 2010. Studies of the processing and characterization of corn starch and its composites with banana and sugarcane fibers from Brazil. *Carbohydrate Polymers*, 80, 130-138.
- HEALTH, U. D. O. & SERVICES, H. 1999. *Agency for toxic substances and disease registry* [Online]. Available: www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts2.html [Accessed 02/05/2016 2015].
- HORIBA. 2016. *HORIBA, scientific. "X-rays"*. [Online]. Available: <http://www.horiba.es/scientific/products/x-ray-fluorescence-analysis/tutorial/x-rays> [Accessed 29/12/2016 2016].
- LAURENT, S., FORGE, D., PORT, M., ROCH, A., ROBIC, C., VANDER ELST, L. & MULLER, R. N. 2008. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical reviews*, 108, 2064-2110.
- LIMA, A. B. D. F. 2015. *Bioadsorção de metais pela semente da Moringa oleífera: avaliação do processo empregando a fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncroton*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas.
- MITEWA, M. & BONTCHEV, P. 1985. Chromium (V) coordination chemistry. *Coordination chemistry reviews*, 61, 241-272.
- NASERNEJAD, B., ZADEH, T. E., POUR, B. B., BYGI, M. E. & ZAMANI, A. 2005. Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr (III), Cu (II), Zn (II))

- adsorption from wastewater by carrot residues. *Process Biochemistry*, 40, 1319-1322.
- PANNEERSELVAM, S. & CHOI, S. 2014. Nanoinformatics: emerging databases and available tools. *International journal of molecular sciences*, 15, 7158-7182.
- PARK, D., YUN, Y.-S., LEE, D. S. & PARK, J. M. 2011. Optimum condition for the removal of Cr (VI) or total Cr using dried leaves of *Pinus densiflora*. *Desalination*, 271, 309-314.
- PINO, G. A. H. 2005. *Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (cocos nucífera)*. . Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
- REGALBUTO, J. & ROBLES, J. 2004. The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation: For application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane. *The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation: For application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane*.
- SEGAL, L., CREELY, J., MARTIN JR, A. & CONRAD, C. 1959. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, 29, 786-794.
- SOUZA, L. A. 2014. *Caracterização de respostas fisiológicas e bioquímicas de Dolichos lablab L. ao cádmio*. Tese de Doutorado, UNICAMP - Campinas.
- WU, H., GAO, N., ZHANG, L., LI, Y., SHI, Y. & DU, L. 2016. Automated magnetic solid-phase extraction for synthetic food colorant determination. *Food analytical methods*, 9, 614-623.
- XIE, L., JIANG, R., ZHU, F., LIU, H. & OUYANG, G. 2014. Application of functionalized magnetic nanoparticles in sample preparation. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 406, 377-399.
- ZHENG, Y.-M., LIU, T., JIANG, J., YANG, L., FAN, Y., WEE, A. T. S. & CHEN, J. P. 2011. Characterization of hexavalent chromium interaction with *Sargassum* by X-ray absorption fine structure spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and quantum chemistry calculation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 356, 741-748.

Biossorção de cromo hexavalente, Cr(VI), em Fibra de *Cocos nucifera* Magnetizada: Avaliação da Capacidade de Saturação e Estudo Cinético

RESUMO

Fibras de *Cocos nucifera* de resíduos agroindustriais foram magnetizadas em reações de co-precipitação com nanopartículas de magnetita para aplicação como biossorvente na remoção de cromo hexavalente, Cr(VI) de soluções aquosas. Foi demonstrado, através das técnicas de caracterização, a predominância dos mecanismos de adsorção de troca iônica e protonação de grupos funcionais presentes nas estruturas celulósicas, com cerca de 90 % da biossorção do cromo, ocorrendo na forma de íons hidrogênio cromato, $(\text{HCrO}_4)^-$. A grande densidade de carga positiva disponível pela incorporação de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) melhora a adsorção dos íons hidrogênio cromato, $(\text{HCrO}_4)^-$ e dicromato $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$ pela biomassa magnetizada. O desempenho da biossorção é rápido tanto para a fibra *in natura* (IN), quanto para a fibra magnetizada (MZ), com tempos de saturação menores que 20 minutos, obedecendo o modelo dinâmico de pseudo-segunda ordem. A isoterma de adsorção, estudada a 28°C da fibra *in natura* estão em conformidade com o Modelo de Langmuir, enquanto que para a fibra magnetizada, o modelo que melhor ajustou foi o Modelo de Freundlich, com capacidades de adsorção de 23,87 mg/g para a fibra *in natura* e 87,36 mg/g para a fibra magnetizada. As análises de FTIR e FR-X demonstraram que um possível processo de clivagem e permuta iônica entre os grupos lignocelulósicos de superfície e os ânions de Cr(VI) dominaram a biossorção para a fibra magnetizada, promovendo uma capacidade de remoção 3,7 vezes maior que a da fibra *in natura*, a 28°C. Os resultados sugeriram que o aproveitamento dos resíduos agroindustriais de *Cocos nucifera* e sua magnetização por nanopartículas de magnetita se constituem em materiais promissores para remediação de cromo com capacidade de adsorção notável, rápida taxa de biossorção e separação magnética.

Palavras-chave: biossorção; cromo hexavalente, Cr(VI); *Cocos nucifera*; cinética, equilíbrio.

ABSTRACT

Cocos nucifera fibers from agroindustrial residues were magnetized in co-precipitation reactions with magnetite nanoparticles for application as a biosorbent in the remediation of hexavalent chromium, Cr(VI). It was demonstrated, through the characterization techniques, the predominance of ion exchange adsorption mechanisms and protonation of functional groups present in cellulosic structures, with about 90% of chromium biosorption, occurring in the form of hydrogen chromate, $(\text{HCrO}_4)^-$. The high positive charge density available by the incorporation of magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) improves the adsorption of the hydrogen chromate, $(\text{HCrO}_4)^-$ and dichromate $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$ by the magnetized biomass. The biosorption performance is fast for both the in nature (IN) fiber and the magnetized fiber (MZ), with saturation times less than 20 minutes, obeying the pseudo-second order dynamic equation. The adsorption isotherm, studied at 28°C of the in-nature fiber, is in accordance with the Langmuir Model, whereas for the magnetized fiber the optimum model is the Freundlich Model with adsorption capacities of 23.87 mg/g for in natura fiber and 87.36 mg/g for the magnetized fiber. The FTIR and FR-X analyzes demonstrated that a possible cleavage and ion exchange process between the surface lignocellulosic groups and the Cr(VI) anions dominated the biosorption for the magnetized fiber, promoting a removal capacity of 3.7 times greater Than the in-nature fiber at 28°C. The results suggested that the exploitation of the agroindustrial residues of *Cocos nucifera* and its magnetization by magnetite nanoparticles constitute promising materials for the remediation of chromium with remarkable adsorption capacity, fast biosorption rate and magnetic separation.

Keywords: biosorption; hexavalent chromium, Cr(VI); *Cocos nucifera*; Kinetics, equilibrium.

1. INTRODUÇÃO

A presença de compostos de cromo em efluentes liberados pela mineração, galvanoplastia, pintura, metalurgia, couro e indústrias de fabricação de baterias resulta na sua acumulação nos ecossistemas, gerando diversos problemas. Os compostos de cromo hexavalente, Cr(VI), causam problemas de saúde pública por serem mutagênicos, teratogênicos e cancerígenos com efeitos adversos à vida humana e no meio ambiente (Zhang et al., 2016).

Entre as várias tecnologias de tratamento, a adsorção é considerada como um dos métodos mais promissores e fundamentais para futuras aplicações industriais devido à sua facilidade de operação e à ampla disponibilidade de materiais adsorventes, baixo custo e fácil acesso aos biomateriais com grande potencial de utilização. (Hua et al., 2013).

Geralmente, as biomassas podem ser funcionalizadas apresentando vantagens como: estabilidade térmica e química superior, área superficial elevada e porosidade abundante, que garantem locais interativos com íons de metais pesados e poluentes orgânicos (Zhong et al., 2006). Além disso, os materiais à base de carbono funcionalizados magneticamente trazem novas perspectivas para a gestão de poluentes ambientais devido à sua fácil separação e rápida taxa de adsorção (Hu et al., 2008, Yang et al., 2016).

Na última década, a utilização da fibra do coco como material bioissorvente de vários rejeitos tem sido estudada por diversos autores, tendo sido demonstrado um grande potencial dessa biomassa em adsorver metais (Hasany and Ahmad, 2006), compostos orgânicos (Namasivayam and Kavitha, 2003), radionuclídeos (Parab and Sudersanan, 2010).

A fibra do coco apresenta grande potencial de bioissorção devido ao seu elevado teor de matéria orgânica consistindo de 35,0% de celulose, 25,2% de lignina, 7,5% de hemiceluloses, 1,8% de gorduras e resinas, 8,7% de teor de cinzas, 11,9% de umidade e 10,6% outras substâncias (Esmeraldo et al., 2010, ROSA et al., 2001).

Os principais grupos funcionais presentes na fibra de coco são: -OH, -NH, -COO-, -C=O, -COO-C, -C-O, -C-N, -P=O, P-OH e P-O-C. Esses grupos funcionais são de extrema importância para a bioissorção, visto que a adsorção de metais está diretamente ligada à diversidade e a quantidade de grupos funcionais (Parab and Sudersanan, 2010) que pode ser utilizado para conceber e produzir um bioadsorvente de alta eficiência, que apresenta elevada capacidade, rápida taxa de adsorção, fácil separação e estabilidade.

A utilização da biomassa lignocelulósica gerada pela agroindústria do *Cocos nucifera* além de evitar o acúmulo inapropriado de material no meio ambiente (Ferreira-Leitao et al., 2010), torna-se uma solução viável para o problema do pós-consumo dos produtos comerciais do coco (Antunes et al., 2013).

Como toda matéria orgânica, as cascas de coco quando depositadas em aterros sanitários, em condições anaeróbicas, além de ocupar grandes espaços, sua decomposição natural é responsável pela produção e liberação de metano. Depois do dióxido de carbono, o metano é o segundo principal gás causador do efeito estufa, que contribui para o aquecimento global (PASSOS, 2005). Quando os subprodutos do coco são dispostos a céu aberto, podem contaminar o solo, pôr em risco a saúde local, deteriorar a área e o ambiente (Satyanarayana et al., 2009).

Este trabalho tem por objetivo avaliar a fibra de *Cocos nucifera in natura* (IN) e a fibra de *Cocos nucifera* magnetizada (MZ), produzida pela incorporação de nanopartículas (NPs) magnéticas de magnetita, na remediação de cromo hexavalente, Cr(VI).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reagentes e Amostras

A fibra de *Cocos nucífera in natura* (IN) foi adquirida na Empresa Organfert Fertilizantes Orgânicos Ltda (Zona Rural, Moita Bonita, Sergipe, Brasil) após as etapas de processamento de dilaceração e moagem. No Laboratório de Biotecnologia Ambiental da Universidade Federal de Sergipe (UFS), foi realizada a lavagem, secagem sob luz solar direta, a temperatura ambiente e posterior classificação granulométrica.

Todos os reagentes foram de grau analítico e utilizados sem qualquer purificação adicional. Os produtos químicos ($K_2Cr_2O_7$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, HCl , $NaOH$) foram adquiridos da Merck ou na Vetec.

As fibras de *Cocos nucífera* magnetizadas (MZ) foram sintetizadas por reações de co-precipitação em meio alcalino, com temperatura e pH controláveis para incorporação de nanopartículas de magnetita, apresentando as seguintes propriedades: campo magnético 4,97 emu/g, dimensões das nanopartículas $< 2 \mu m$, pH no ponto de carga zero (pHPCZ) de 3,53 e região de carga superficial líquida neutra de $4 < pH < 9$, com a incorporação de aproximadamente 3 % em peso em Fe_3O_4 .

Esse novo bioissorvente, está com pedido de Patente depositada sob o Processo nº BR 10 2016 010107 7, no Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI).

2.2 Caracterização dos Bioissorventes

A morfologia e a microestrutura das amostras foram observadas utilizando o microscópio eletrônico de varredura LEO Electron Microscopy, modelo 440i. Os espectros FTIR foram obtidos num espectrofotômetro de infravermelho por transformada Fourier, marca Shimadzu, modelo FTIR Prestige-21. A análise foi realizada na faixa de números de onda entre 4000 e 500 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras por amostra. A área de superfície N_2 -BET (Barrett-Emmett-Teller) foi medida com o sistema analisador de área superficial por adsorção química e física Micromeritics ASAP 2010. A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada utilizando um analisador térmico TGA-50 M da Shimadzu, sob uma atmosfera de ar, a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. As composições das fibras foram determinadas por espectroscopia de fluorescência de raios X com dispersão de comprimento de onda (WDFRX), no espectrofotômetro da Bruker modelo S4 Pioneer em vácuo de 10^{-6} bar, usando a mistura P-10 (90% argônio e 10% metano) no contador proporcional.

2.3. Caracterização do Lixiviado

A caracterização do lixiviado, efluente obtido na produção das fibras magnetizadas (MZ), foi realizada através da determinação da DBO (demanda bioquímica de oxigênio), DQO (demanda química de oxigênio), COT (carbono orgânico total) e pH. Para a determinação de DBO foi utilizando o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMEWW), 22ª ed. APHA, AWWA, WEF,

2012. Method 5210 B; para a determinação da DQO, o Method 5220 C e, para a determinação do COT, o Method 5310 B. Para determinação do pH foi utilizado o potenciômetro da marca Hanna, modelo pH 21, previamente calibrado.

2.4 Testes da Biossorção

Os experimentos de biossorção foram realizados em quatro séries, para determinação do pH ótimo, tamanho das partículas, massa do adsorvente e velocidade de agitação, com todos experimentos utilizando 100 mL de solução de $K_2Cr_2O_7$, à temperatura de 28°C.

As condições experimentais das séries encontram-se descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Condições experimentais dos ensaios preliminares de biossorção.

Variável	1ª série	2ª série	3ª série	4ª série
pH	Objetivo 1	2,0	2,0	2,0
Concentração inicial	50 mg/L	20 mg/L	20 mg/L	20 mg/L
Tamanho das partículas	1 cm	Objetivo 2	4,75 a 2,36 mm	4,75 a 2,36 mm
Massa do biossorvente	100 mg	100 mg	Objetivo 3	500 mg
Velocidade de agitação	200 RPM	200 RPM	200 RPM	Objetivo 4
Tempo	30 min.	5 min.	5 min.	5 min.

Com os resultados das séries de ensaios preliminares, parametrizou-se o valor de pH em 2, tamanho da partícula em 4,75 a 2,36 mm, massa do biossorvente em 500 mg, velocidade de agitação do Shaker em 200 RPM e volume de solução de $K_2Cr_2O_7$ em 100 mL para realização dos testes cinéticos e de equilíbrio.

Os testes cinéticos foram realizados com os valores parametrizados das variáveis na temperatura de 28°C e concentração inicial de 100 mg/L, para determinação do tempo de equilíbrio e da ordem cinética da biossorção.

As isotermas de equilíbrio foram realizadas na temperatura de 28°C, variando as concentrações iniciais de 20 a 300 mg/L, após atingir o tempo de equilíbrio para determinação da capacidade de saturação e do estudo da modelagem de Langmuir e Freundlich.

A capacidade de adsorção e as percentagem foram calculadas a partir das equações 1 e 2, respectivamente, (Wen et al., 2016, Michalak et al., 2013)

$$Q_e (mg / g) = \frac{V.(C_o - C_e)}{m} \quad (1)$$

$$Adsorção(\%) = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100\% \quad (2)$$

Onde C_o (mg/L) e C_e (mg/L) representam a concentração inicial e de equilíbrio após a biossorção e m (mg) e V (mL) são, respectivamente, a dosagem do biossorvente e o volume total da solução.

O modelo isotérmico de Langmuir assume uma superfície de adsorção homogênea com a mesma afinidade de adsorvato, que é apresentada como (Langmuir, 1918), conforme equação 3:

$$\text{Modelo de Langmuir: } q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

O modelo de isoterma de Freundlich é aplicável a uma superfície de adsorção multicamada com uma distribuição energética heterogênea de sítios ativos, que pode ser descrita pela equação 4 (Freundlich and Hatfield, 1926):

$$\text{Modelo de Freundlich: } q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

Onde q_e (mg/g) é a quantidade de ions adsorvidos por unidade de peso de adsorvente. q_m (mg/g) é a capacidade de adsorção de saturação associada à cobertura monocamada completa, e K_L (L/mg) é a constante de Langmuir que se relaciona com a energia do adsorvente, enquanto K_f (mg/g) e $1/n$ representam os parâmetros de Freundlich e correlacionam-se, respectivamente, com a capacidade de adsorção e a intensidade relativa de adsorção.

As análises para determinação dos teores de cromo hexavalente, Cr(VI), foram realizadas em espectrofotômetro de absorção molecular Fenton, na região do ultravioleta e visível (Uv-Vis), modelo UV-9200, em 540 nm, utilizando como agente complexante a 1,5-difenilcarbazida, em acetona. As determinações de cromo total foram realizadas no espectrômetro de emissão óptica da Varian, com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) com configuração axial, modelo ES-720 com curva de calibração construída a partir da solução padrão multielementar de 1000 ppm (Specsol).

Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos Biossorventes

3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)

As micrografias das fibras IN e MZ, mostram o material poroso, de natureza fibrosa, conforme Figura 1 a e 1 b, respectivamente.

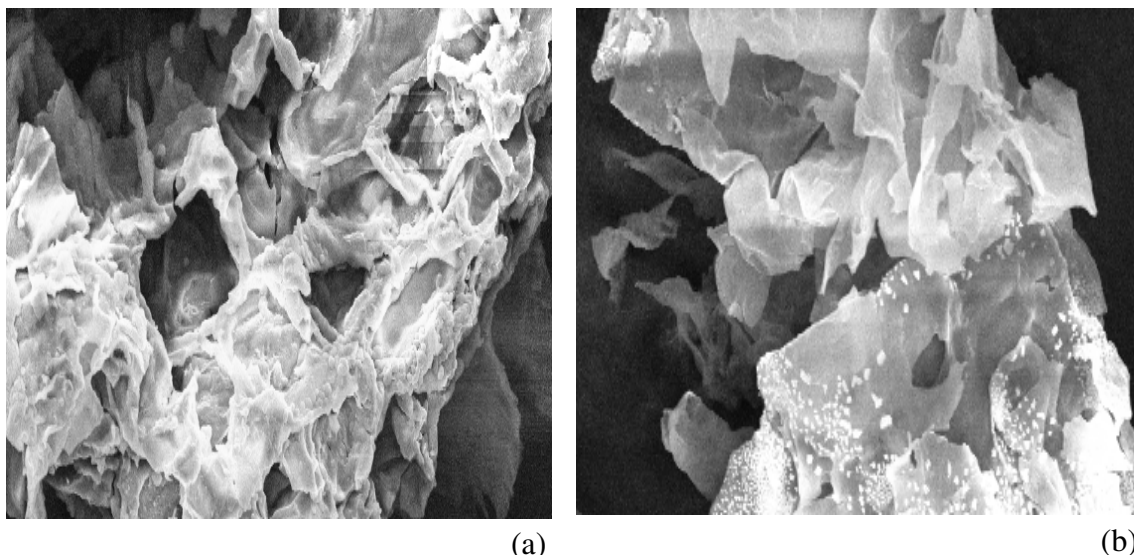


Figura 1 – Micrografias ampliação de 1000x da fibra IN (a) e da fibra MZ (b)

É possível observar na Figura 2, que a micrografia da fibra MZ, revela a presença de nanopartículas (NPs) magnéticas na superfície do bioissorvente (figura 2 a), de intervalo nanométrico (2-10 μm) formadas individualmente sem agregações óbvias, identificados no espectro de EDS (figura 2 b) pela presença de ferro.

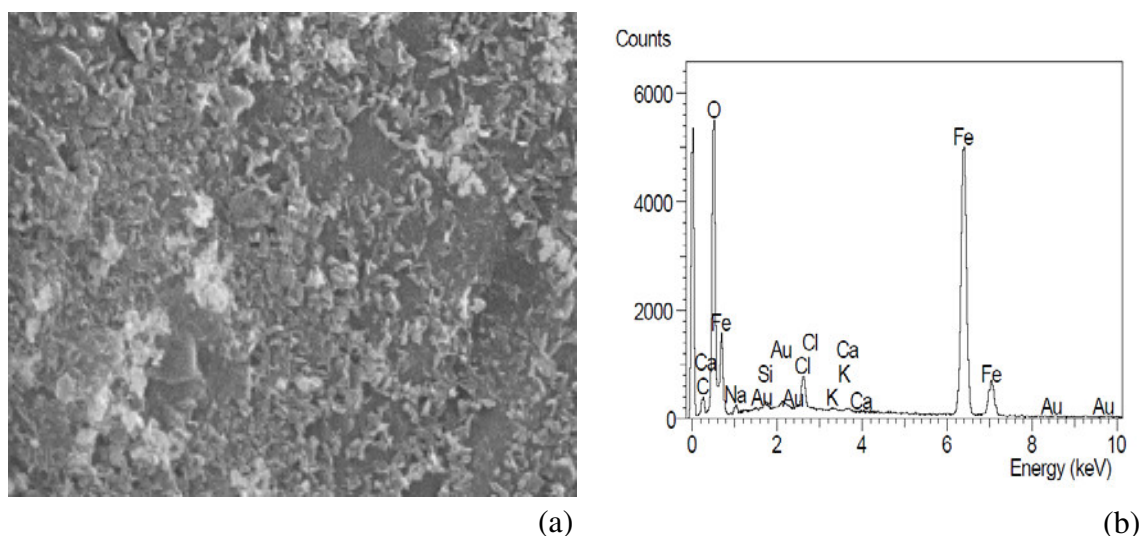


Figura 2 – Micrografias da fibra MZ com ampliação de 4000x (a) e espectro de EDS da fibra MZ (b)

3.1.3 Área Superficial Especifica pelo Método de Brunauer, Emmet e Teller (B.E.T.)

Os valores dos parâmetros da análise de Brunauer, Emmet e Teller (B.E.T.) são descritos na Tabela 2, para as fibras IN e MZ:

Tabela 2 – Análise de Brunauer, Emmet e Teller (B.E.T) das fibras IN e MZ

Parâmetro	Fibra IN	Fibra MZ
Área Superficial (m ² /g)	1,4353 +/- 0,0456	1,2649 +/- 0,0743
Volume Micro poro (cm ³ /g)	0,000179	0,000062
Área Micro poro (m ² /g)	0,2516	0,0021
Diâmetro Médio do Poro (Å)	64,7260	58,2802

Observa-se na superfície da fibra MZ uma diminuição da área superficial provocada pela ocupação dos poros pelas NPs magnéticas. A presença dessas partículas ao longo da superfície e nos poros do material favorece uma melhor retenção do cromo hexavalente, Cr(VI), funcionando como uma espécie de recheio, de forma a promover melhor e maior contato entre o adsorbato e os sítios ativos do biossorvente.

3.1.4 Espectros de Absorção na Região do Infravermelho (FT-IR)

As fibras foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho para identificar os grupos funcionais e suas alterações nos processos de magnetização, conforme Figura 3.

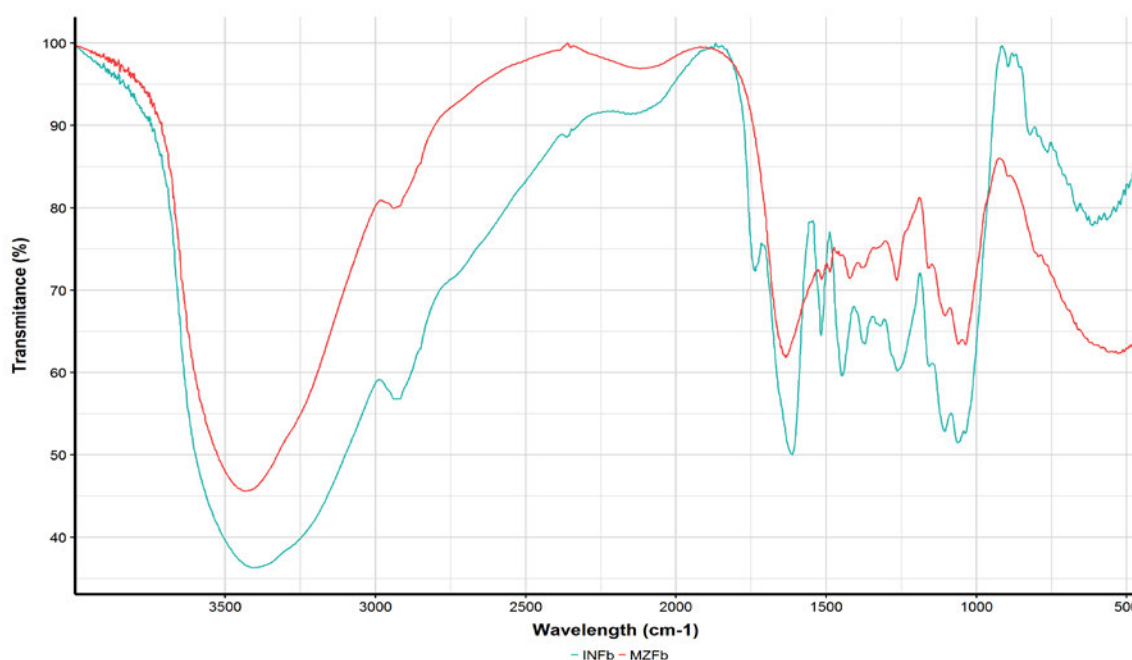


Figura 3 – Espectros de absorção no infravermelho da fibra IN e fibra MZ.

Ambos os espectros apresentaram bandas características a 3407 cm⁻¹, vibração de alongamento de grupos -OH e -NH (Bansal et al., 2009). A banda 1643 cm⁻¹ de vibração conjugada de estiramento C = O com a NH₂ (amida I). Em 1734 cm⁻¹

corresponde aos grupos acetil e ésteres da hemicelulose ou ácidos carboxílicos presentes na lignina (Johar et al., 2012). Observou-se uma banda na região de 1500 a 1590 cm^{-1} típica de uma ligação C=C aromática que está associada à lignina e à hemicelulose. (Rosa, 2012). As bandas presentes na região de 1360 a 1460 cm^{-1} do espectro do infravermelho, evidenciadas, representam a deformação da banda C-H, confirmando a presença de carboidratos e lignina. Essas ligações estão presentes nos grupos funcionais alcanos, cetonas e álcoois, que são característicos dos materiais lignocelulósicos (Rosa, 2012, Johar et al., 2012).

A banda na região de 1280 a 1270 cm^{-1} é atribuída ao alongamento da ligação C-O presente nas estruturas da hemicelulose e da lignina. Em 1160 a 1170 cm^{-1} encontrou-se uma banda correspondente ao estiramento da ligação C-O-C assimétrico da estrutura da celulose, hemicelulose e lignina (Leão, 2012). A banda em 1054 cm^{-1} é decorrente da vibração de estiramento C-O e a banda na região 890 cm^{-1} do infravermelho é atribuída a anel de glicose e a ligações C-H presentes na celulose e hemicelulose (Rosa, 2012, Oliveira et al., 2008).

A banda a 588 cm^{-1} relaciona-se com a vibração de estiramento do Fe-O (Ding et al., 2015).

A carga negativa da estrutura de hidrocarbonetos dos biossorventes é predominantemente devida aos grupos funcionais OH e C=O dos álcoois, cetonas, ésteres e anéis aromáticos presentes, os quais são os sítios ativos importantes pela propriedade adsorptiva (Johar et al., 2012).

Comparando-se o espectro de absorção da fibra IN com a fibra MZ, nota-se uma redução significativa na intensidade das bandas observadas na região de 3500 cm^{-1} a 1558 cm^{-1} , relativas às vibrações das ligações C=O, C-O e C-H da estrutura celulósica das fibras. Esta observação sugere a ocorrência de uma modificação química na estrutura da fibra in natura, pelo processo de coprecipitação das NPs magnéticas, indicando que os grupos funcionais presentes na celulose e hemicelulose sofreram processo químico das estruturas celulósicas, resultando no aumento de frações de outros polissacarídeos de cadeia menores.

Na fibra MZ há o desaparecimento das bandas 1741-1689 cm^{-1} e 1560 – 1514 cm^{-1} , evidenciando os efeitos de contra íons, devido a alteração das cargas superficiais induzidas pelas NPs magnéticas (Ding et al., 2015), aumentando o estiramento das ligações C-H dos alcanos dos carboidratos (celulose e hemicelulose) e do anel aromático da lignina e facilita o estiramento de C=O de cetona e aldeído conjugados (Rosa, 2012).

Essas alterações podem formar a cadeia de lignina e hemicelulose; deformação H- O-H da H_2O adsorvido, com possíveis regiões de protonação com consequente aumento dos sítios ativos em adsorver espécies de caráter eletronegativos.

Observa-se nos espectros da Figura 4 que após o processo de bioadsorção, há um aumento considerável da intensidade dos picos, tanto na região da celulose quanto da lignina em comparação da fibra MZ com a fibra IN.

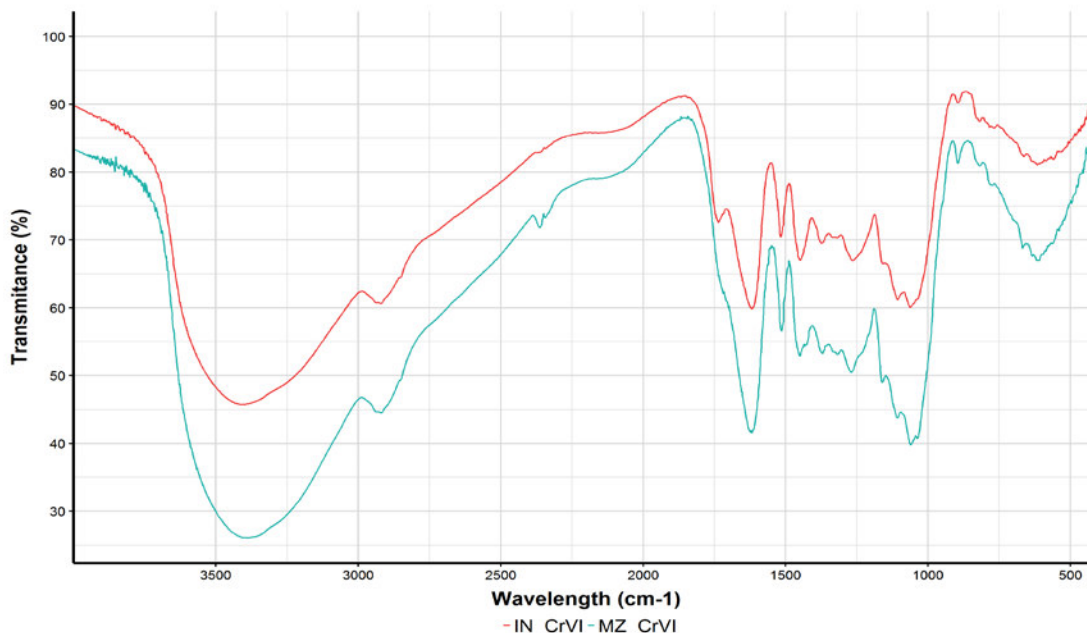


Figura 4 – Espectros de absorção no infravermelho da fibra IN e fibra MZ após processo de bioadsorção do cromo hexavalente, Cr(VI).

Esse fato pode ser observado pela maior adsorção do Cr(VI), na forma de $(\text{HCrO}_4)^-$, pela fibra magnetizada, conforme pode ser observado pelas bandas na Figura 4, na qual ambas as fibras apresentam processos de bioadsorção, com mecanismos idênticos, porém a fibra magnetizada consegue adsorver os ânions $(\text{HCrO}_4)^-$ em quantidades maiores devido à força iônica das NPs magnéticas, com provável protonação dos grupos funcionais e consequente processos de clivagem das estruturas da celulose e hemicelulose.

3.1.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise TGA foi conduzida para examinar a percentagem em peso de Fe_3O_4 incorporada na fibra MZ. Considerou-se que a perda de peso do processo de secagem abaixo de 110°C , devida à evaporação da água livre. A curva TGA demonstrou uma perda de peso lenta de 18,65 % de 105°C a 309°C , o que pode ser atribuído à decomposição de porções orgânicas residuais. Subsequentemente, ocorreu uma perda de peso importante entre 309 e 722°C , indicando uma grande eliminação de grupos funcionais constituintes da fibra (Johar et al., 2012).

As curvas DTA apresentaram um pico endotérmico intenso correspondente em torno de 310°C, provocado pela liberação de moléculas de H₂O, CO₂ e CO desenvolvidas pela combustão de carbono orgânico.

Os resultados mostraram que as percentagens de massa de Fe₃O₄ foi de 3,07, Conforme Tabela 3.

Tabela 3 – Análise termogravimétrica das fibras IN e MZ

Biossorvente	% Perda de Massa				Temperatura decomposição (°C)
	H ₂ O	1ª Etapa	2ª etapa	resíduo (mg)	
IN	15,82	41,82	78,04	2,063	896,11
MZ	13,29	44,08	80,59	2,378	1.772,36

3.1.6 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FR-X)

Para avaliar as concentrações de metais presentes na fibra antes e após o processo de biossorção, foi utilizada a técnica de fluorescência de raios X para identificação e quantificação de metais presentes nas fibras IN e MZ. Essa técnica permite a determinação simultânea e sequencial da concentração de todos os elementos da amostra, sem necessidade de pré-tratamentos químicos, podendo atingir limites de detecção da ordem de 1 a 20 ppm (Lima, 2015).

Na Tabela 4, verifica-se os metais presentes nas fibras IN e MZ, antes e após o processo de biossorção, sendo identificadas pela legendas IN/Cr(VI) e MZ/Cr(VI), respectivamente, para a fibra *in natura* (IN) e a fibra magnetizada (MZ).

Tabela 4 – Composição dos metais presentes nas fibras IN e MZ

Elemento	IN (%)	MZ (%)	IN/Cr(VI) (%)	MZ/Cr(VI) (%)
Na	0,3962	0,8947	0,0000	0,0000
Mg	0,1223	0,0431	0,0000	0,0000
K	0,3855	0,8097	0,0075	0,0098
Ca	0,1185	0,0483	0,0000	0,0000
Fe	0,0201	2,1180	0,0238	2,9321
Zn	0,0028	0,0014	0,0000	0,0000
Cr	0,0000	0,0000	2,4365	8,5482

Observa-se que há no processo de bioissorção, o fenômeno de troca iônica, onde os cátions (inicialmente presentes) são substituídos completamente pelos agregados iônicos de cromo, tanto na fibra IN, quanto na fibra MZ, à exceção do potássio que apresenta uma concentração residual. Verifica-se, ainda, que a incorporação de NPs magnéticas correspondente a cerca de 3 % em massa.

3.2 Avaliação da Bioissorção

3.2.1 Determinação dos parâmetros experimentais

Para avaliar a eficiência da bioissorção pelas fibras foi realizado uma série de experimentos para parametrização dos valores ótimos das variáveis: pH, tamanho da partícula, massa do bioadsorvente e velocidade, conforme condições experimentais descritas na Tabela 1. Com base nestas condições, foram obtidos os seguintes resultados (Figura 5):

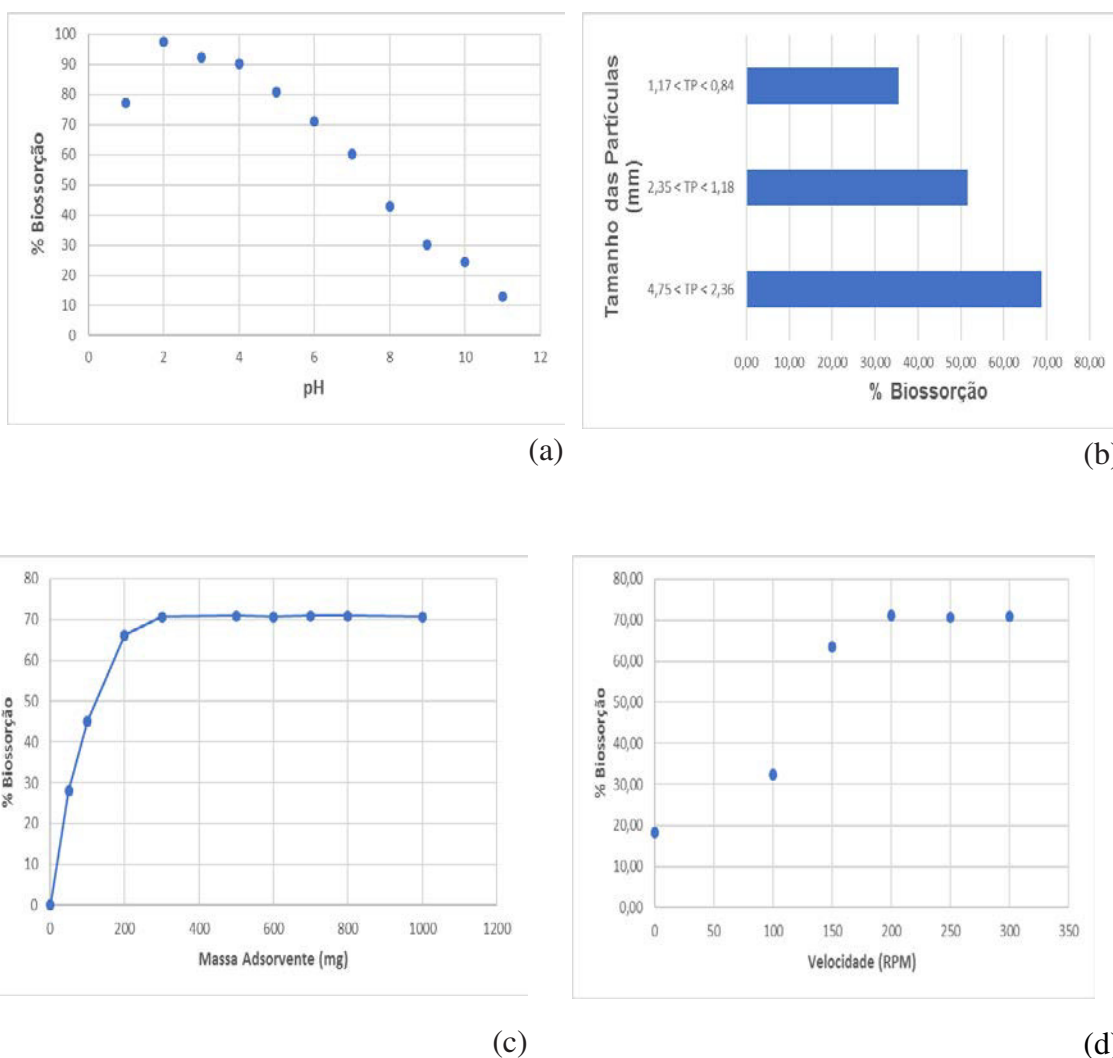
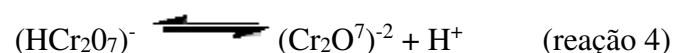
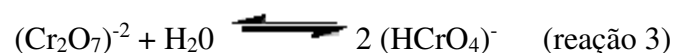
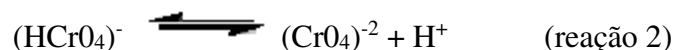


Figura 5 – Determinação dos parâmetros da bioissorção: (a) pH, (b) tamanho das partículas, (c) massa do adsorvente e (d) velocidade de agitação, conforme condições experimentais da tabela 1.

De acordo com a definição dos parâmetros (Tabela 1), os ensaios para obtenção dos dados de equilíbrios e cinéticos foram realizados em pH 2; tamanho das partículas entre 4,75 a 2,36 mm (ASTM 4), massa das fibras de 500 mg e velocidade de 200 RPM.

Em pH igual a 2, a espécie predominante é o $(\text{HCrO}_4)^-$ com cerca de 90%, provenientes da ionização do ácido crômico, H_2CrO_4 , conforme reação 1 e da protonação dos ânions dicromato $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{-2}$, conforme reação 3, permanecendo cerca de 10% de ânions dicromato $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{-2}$ livres, (Mitewa and Bontchev, 1985):



3.2.2 Isotermas da Biossorção de Cr(VI)

Os modelos isotérmicos típicos de Langmuir e Freundlich foram aplicados para simular as isotermas de adsorção, e os resultados são mostrados na Figura 6 para a fibra IN e na figura 7 para a fibra MZ.

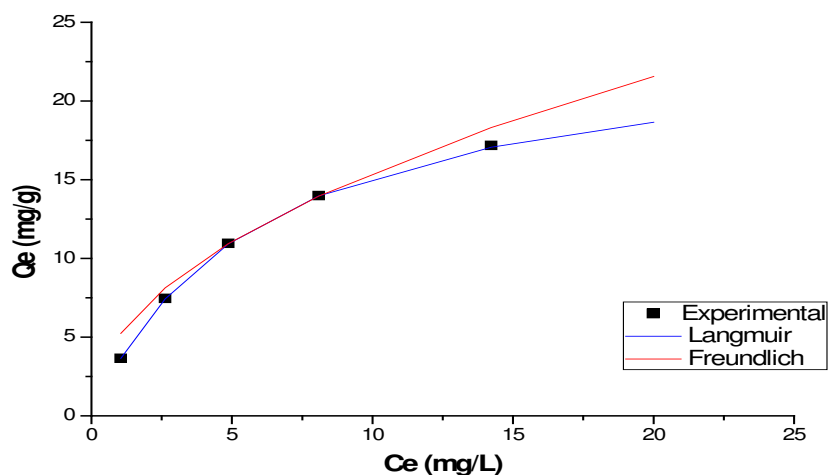


Figura 6 – Isotermas de biossorção de Cr(VI) na Fibra IN, na temperatura de 28°C, pH = 2; tamanho das partículas entre 4,75 a 2,36 mm (ASTM 4), massa das fibras de 500 mg e velocidade de 200 RPM.

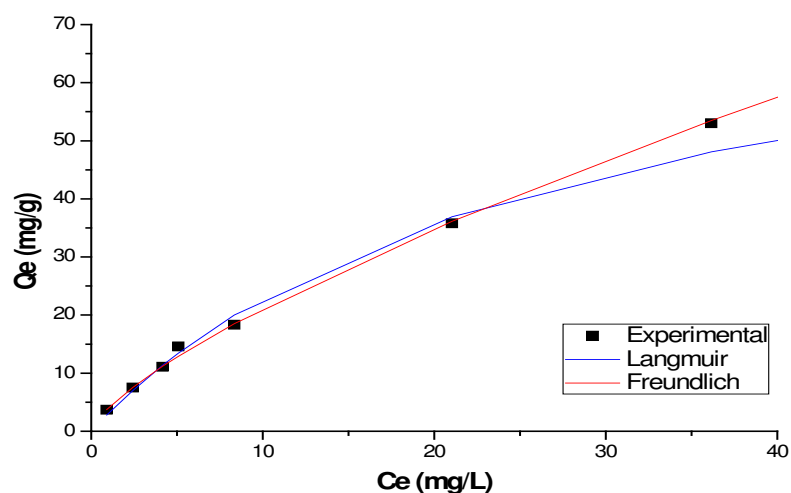


Figura 7 – Isotermas de bioadsorção de Cr(VI) na Fibra MZ, na temperatura de 28°C, pH = 2; tamanho das partículas entre 4,75 a 2,36 mm (ASTM 4), massa das fibras de 500 mg e velocidade de 200 RPM.

As constantes isotermicas de Langmuir e Freundlich para bioadsorção estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros isotérmicos de bioadsorção de Langmuir e Freundlich para Cr (VI) na fibra IN e MZ a temperatura de 28°C, pH 2; tamanho das partículas entre 4,75 a 2,36 mm (ASTM 4), massa das fibras de 500 mg e velocidade de 200 RPM.

Biossorvente	Langmuir			Freundlich		
	Tipo de Fibra	Q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (mg/L)	$1/n$
	IN	24,13	0,17	0,9946	5,12	2,079
	MZ	83,17	0,038	0,9675	3,98	1,381

Pode-se observar pelos valores de R^2 que o modelo de Langmuir ajustou melhor os dados experimentais para a fibra IN, enquanto que o modelo de Freundlich foi melhor, nas condições estudadas, para a fibra MZ.

O modelo de Langmuir propõe um mecanismo de adsorção homogênea, assumindo a uniformidade da superfície do adsorvente e os sítios de adsorção energeticamente idênticos, enquanto o modelo de Freundlich considera que a adsorção se dá em superfícies heterogêneas, com energia de distribuição para os sítios de adsorção variáveis (Han et al., 2016).

Isso indica que a energia de ligação das fibras IN pode ser considerada uniforme em monocamadas (Modelo de Langmuir) e para a fibra MZ, a presença das NPs magnéticas provoca o aumento da bioadsorção em equilíbrio multicamadas (Modelo de Freundlich). Além disso, verificou-se que as constantes de Freundlich eram superiores a 1, sugerindo a boa afinidade das amostras para a bioadsorção do Cr(VI). De acordo com os resultados da simulação do modelo de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção de Cr(VI) na fibra IN foi de 24,13 mg/g, e a fibra MZ foi de 87,06 mg/g.

Os resultados apresentados mostram que o processo de incorporação das nanopartículas de magnetita, via coprecipitação, melhora significativamente a capacidade de adsorção do Cr(VI) pela fibra, sugerindo que o processo de magnetização coexiste em associação com os processos físicos e químicos, potencializando a adsorção do Cr(VI) nas condições experimentais testadas.

3.3 Estudo Cinético da Bioadsorção de Cr(VI)

Com base no comportamento da bioadsorção das fibras, foi investigado o modelo cinético típico. As figuras 8 e 9 mostraram, respectivamente, as taxas de adsorção de Cr(VI) nas fibras IN e MZ, nas condições experimentais: temperatura 28°C, pH 2; tamanho das partículas entre 2,36 a 4,75 mm (ASTM 4), massa das fibras 500 mg e velocidade 200 RPM. Em ambas as fibras o tempo de equilíbrio foram consideravelmente rápidos, inferior a 20 minutos.

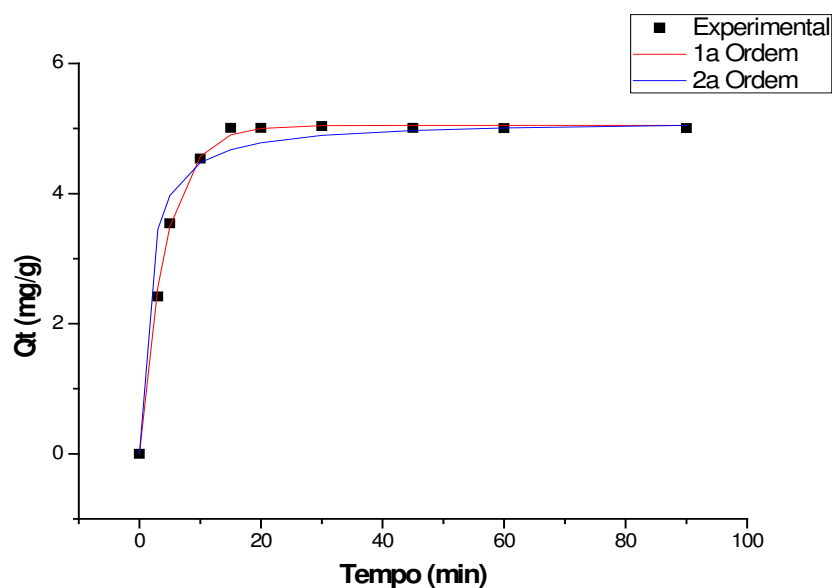


Figura 8 – Curvas Cinéticas da Bioadsorção de Cr(VI) na fibra IN.

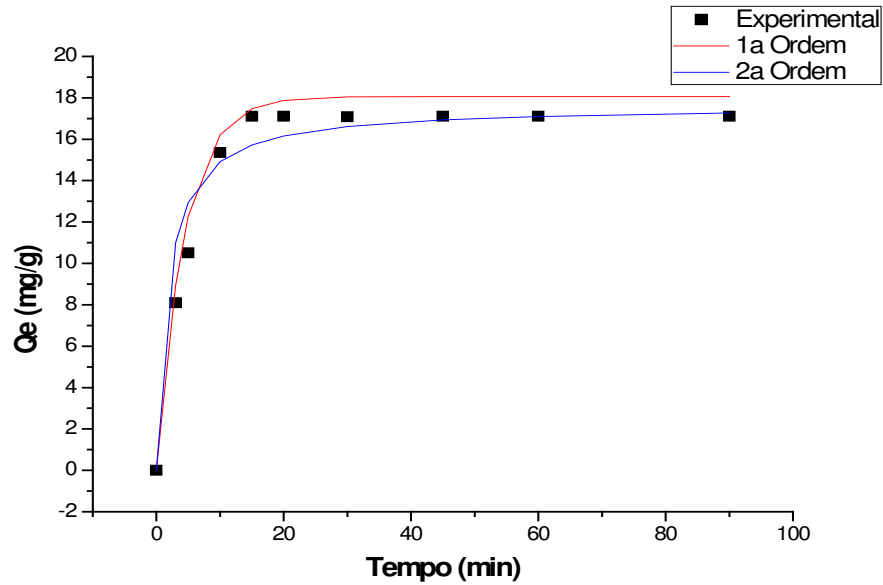


Figura 9 – Curvas Cinéticas da Bioadsorção de Cr(VI) na fibra MZ.

O modelo de pseudo-primeira ordem e o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foram usados para explorar a cinética da bioadsorção:

$$\text{Modelo pseudo-1ª ordem: } Q_t = Q_e (1 - e^{-K_1 t}) \quad (5)$$

$$\text{Modelo pseudo-2ª ordem: } Q_t = \frac{Q_e^2 K_2 t}{1 + Q_e K_2 t} \quad (6)$$

Onde Q_e (mg/g) e Q_t (mg/g) são as quantidades de Cr(VI) bioadsorvidas após o equilíbrio e no tempo t (minutos), respectivamente. K_1 (min^{-1}) é a constante de taxa de adsorção do modelo de 1ª ordem e K_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) representa a constante de velocidade do modelo de 2ª ordem.

Os valores dos parâmetros cinéticos calculados são apresentados, na Tabela 6 para os modelo de 1ª ordem.

Tabela 6 – Parâmetros Cinéticos calculados a partir do modelo de pseudo 1ª ordem

Fibra	Qe (mg/g)		K ₁ (min. ⁻¹)	R ²
	Experimental	Calculada		
IN	5,01	5,05	0,2360	0,9976
MZ	17,10	18,06	0,2282	0,9869

E, na tabela 7 para o modelo de 2ª ordem, com melhor ajustes, conforme gráficos, respectivamente, das Figuras 8 e 9:

Tabela 7 – Parâmetros Cinéticos calculados a partir do modelo de pseudo 2ª ordem

Fibra	Qe (mg/g)	Qe (mg/g)	K ₂	R ²
	Experimental	Calculada	(g.mg ⁻¹ .min. ⁻¹)	
IN	5,01	5,13	0,1336	0,9987
MZ	17,10	17,62	0,0315	0,9982

Os valores calculados para o modelo de pseudo 2ª ordem se ajustaram melhor às condições experimentais, tanto para a fibra IN quanto a MZ, com valores dos coeficientes de correlação (R²) superiores a 0,9970.

3.4 Análises de DBO, DQO e COT no lixiviado

O objetivo das análises de DBO, DQO e COT foi estimar, em escala de bancada, a ordem de valores dessas variáveis, para avaliar o possível impacto do descarte do lixiviado da produção das fibras magnetizadas no meio ambiente.

O lixiviado, não diluído, obtido como efluente da preparação das fibras MZ apresentou valores de DBO da ordem de 216 mg O₂/L, DQO em 136,6 mg O₂/L e COT em 255 mg/L, relação DBO/DQO de 1,58 e pH de 11,81.

Apesar dos valores apresentados não serem considerados elevados, recomenda-se um tratamento prévio deste, pois o seu lançamento sem o devido tratamento em corpos hídricos pode ocasionar problemas ambientais (Blanco et al., 2012).

3.5 Regeneração dos Biossorventes por dessorção ácida

O processo de regeneração das fibras foi avaliado por dessorção ácida não destrutiva das fibras saturadas com Cr(VI) com ácido clorídrico (HCl) a concentração de 1,0 e 2,0 mol/L, com tempos de contato de 1 hora e 4 horas nas temperaturas de 28°C e 40°C, nas condições de pH em 4, velocidade de agitação de 150 RPM, tamanho das partículas de 1 cm, massa do biossorvente saturado de 500 mg e volume dos regenerantes de 200 mL (dosagem aproximadamente de 15 g/L), conforme Tabelas 8 e 9.

Tabela 8 – Valores de recuperação de Cr(VI) a temperatura de 28°C

Biossorvente	% cromo recuperada			
	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4
IN	26,72	28,33	38,42	40,08
MZ	21,47	22,51	29,54	31,64

Testes 1 e 2 com a concentração de 1 mol/L de HCl e tempos, respectivamente, de 1 h e 4 horas e, testes 3 e 4 com a concentração de 2 mol/L de HCl e tempos, respectivamente, de 1 h e 4 horas.

Tabela 9 – Valores de recuperação de Cr(VI) a temperatura de 40°C

Biossorvente	% cromo recuperada			
	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4
IN	42,37	45,57	46,19	48,13
MZ	33,71	35,02	37,26	38,84

Testes 1 e 2 com a concentração de 1 mol/L de HCl e tempos, respectivamente, de 1 h e 4 horas e, testes 3 e 4 com a concentração de 2 mol/L de HCl e tempos, respectivamente, de 1 h e 4 horas.

Observa-se que a fibra IN apresenta melhores resultados que a fibra MZ, porém com taxas de recuperação abaixo de 40 %. As condições mais severas de recuperação com concentrações de 2 mol/L e tempo de 4 horas não produziram taxas de recuperação expressivas, necessitando de mais testes para a avaliação do processo de dessorção do Cr(VI) nas biomassas do *Cocos nucifera*. Os testes realizados indicaram que o cromo está mais fortemente fixado aos grupos funcionais da estrutura lignocelulósica da fibra MZ do que da fibra IN.

Entretanto, como a biomassa apresenta baixo custo, o Cr(VI) pode ser recuperado por processos destrutivos, como a incineração, de forma econômica (Park et al., 2010).

4 CONCLUSÕES

Os experimentos realizados mostraram uma elevada capacidade de remoção de cromo hexavalente, Cr(VI), tanto pela fibra IN, com valores máximos de 23,87 mg/g quanto pela fibra MZ com 87,38 mg/g. A melhor eficiência foi verificada no valor de pH igual a 2. Nessas capacidades máximas de adsorção, a espécie predominante é o $(\text{HCrO}_4)^-$ com cerca de 90 %, provenientes da ionização do ácido crômico, H_2CrO_4 , e 10% da protonação dos ânions de dicromato $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$, obedecendo a cinética de 2ª ordem, com tempos de saturação menores que 20 minutos.

A caracterização dos biossorvente revelou que o processo de coprecipitação da magnetita, provocou a diminuição da porosidade pela ocupação dos poros pelo Fe_3O_4 . Porém as NPs magnética atuam como um recheio, em tamanhos menores que 2 μm ao longo de toda a superfície do adsorvente, aumentando a eficiência da biossorção.

Observa-se como mecanismos de biossorção preferenciais, o processo de troca iônica e a protonação das estruturas celulósicas, em maior quantidade na fibra magnetizada, evidenciando que as NPs magnéticas aumentam os sítios ativos da fibra do *Cocos nucifera*, capazes de adsorver espécies de caráter eletronegativo.

A dessorção com HCl a baixas concentrações, visando o reaproveitamento dos bioissorventes e a obtenção de uma solução com alta concentração de cromo, para possível reutilização, não se mostrou eficiente nas condições testadas.

Os resultados demonstram a possibilidade de utilização da fibra de *Cocos nucifera* como material bioissorvente promissor, se constituindo em opção para o tratamento de efluentes líquidos contaminados por cromo hexavalente, Cr(VI), aproveitando essa biomassa dos resíduos agroindustriais e utilizando no desenvolvimento de um novo bioissorvente magnético para o tratamento de efluentes líquidos, de fácil aplicabilidade.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPITEC (Fundação de Pesquisa e Inovação Tecnológica do Estado de Sergipe), à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- ANTUNES, M. C., MORAES, D. V., MAGNABOSCO, R., BONSE, B. C. & BETTINI, S. H. 2013. Fatigue life of coir fiber reinforced PP composites: Effect of compatibilizer and coir fiber contents. *Polymer Engineering & Science*, 53, 2159-2165.
- BANSAL, M., GARG, U., SINGH, D. & GARG, V. 2009. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using pre-consumer processing agricultural waste: A case study of rice husk. *Journal of hazardous materials*, 162, 312-320.
- BLANCO, J., TORRADES, F., DE LA VARGA, M. & GARCÍA-MONTAÑO, J. 2012. Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse. *Desalination*, 286, 394-399.
- DING, C., CHENG, W., SUN, Y. & WANG, X. 2015. Novel fungus-Fe₃O₄ bio-nanocomposites as high performance adsorbents for the removal of radionuclides. *Journal of hazardous materials*, 295, 127-137.
- ESMERALDO, M. A., GOMES, A. C., FREITAS, J. E., FECHINE, P. B., SOMBRA, A. S., CORRADINI, E., MELE, G., MAFFEZZOLI, A. & MAZZETTO, S. E. 2010. Dwarf-green coconut fibers: a versatile natural renewable raw bioresource. Treatment, morphology, and physicochemical properties. *Bioresources*, 5, 2478-2501.
- FERREIRA-LEITAO, V., GOTTSCHALK, L. M. F., FERRARA, M. A., NEPOMUCENO, A. L., MOLINARI, H. B. C. & BON, E. P. 2010. Biomass residues in Brazil: availability and potential uses. *Waste and Biomass Valorization*, 1, 65-76.
- FREUNDLICH, H. & HATFIELD, H. S. 1926. *Colloid and capillary chemistry*, Methuen And Co. Ltd; London.
- HAN, Y., CAO, X., OUYANG, X., SOHI, S. P. & CHEN, J. 2016. Adsorption kinetics of magnetic biochar derived from peanut hull on removal of Cr (VI) from aqueous solution: effects of production conditions and particle size. *Chemosphere*, 145, 336-341.

- HASANY, S. M. & AHMAD, R. 2006. The potential of cost-effective coconut husk for the removal of toxic metal ions for environmental protection. *Journal of environmental management*, 81, 286-295.
- HU, J. S., ZHONG, L. S., SONG, W. G. & WAN, L. J. 2008. Synthesis of hierarchically structured metal oxides and their application in heavy metal ion removal. *Advanced Materials*, 20, 2977-2982.
- HUA, M., JIANG, Y., WU, B., PAN, B., ZHAO, X. & ZHANG, Q. 2013. Fabrication of a new hydrous Zr (IV) oxide-based nanocomposite for enhanced Pb (II) and Cd (II) removal from waters. *ACS applied materials & interfaces*, 5, 12135-12142.
- JOHAR, N., AHMAD, I. & DUFRESNE, A. 2012. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products*, 37, 93-99.
- LANGMUIR, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40, 1361-1403.
- LEÃO, R. M. 2012. *Tratamento superficial de fibra de coco e aplicação em materiais compósitos como reforço do polipropileno*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília.
- LIMA, A. B. D. F. 2015. Bioadsorção de metais pela semente da Moringa oleífera: avaliação do processo empregando a fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncroton.
- MICHALAK, I., CHOJNACKA, K. & WITEK-KROWIAK, A. 2013. State of the art for the biosorption process—a review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 170, 1389-1416.
- MITEWA, M. & BONTCHEV, P. 1985. Chromium (V) coordination chemistry. *Coordination chemistry reviews*, 61, 241-272.
- NAMASIVAYAM, C. & KAVITHA, D. 2003. Adsorptive removal of 2-chlorophenol by low-cost coir pith carbon. *Journal of hazardous materials*, 98, 257-274.
- OLIVEIRA, D. Q., GONÇALVES, M., OLIVEIRA, L. C. & GUILHERME, L. R. 2008. Removal of As (V) and Cr (VI) from aqueous solutions using solid waste from leather industry. *Journal of Hazardous Materials*, 151, 280-284.
- PARAB, H. & SUDERSANAN, M. 2010. Engineering a lignocellulosic biosorbent—Coir pith for removal of cesium from aqueous solutions: Equilibrium and kinetic studies. *Water research*, 44, 854-860.
- PARK, D., YUN, Y.-S. & PARK, J. M. 2010. The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15, 86-102.
- PASSOS, P. R. D. A. 2005. Destinação sustentável de cascas de coco (Cocos nucifera) verde: obtenção de telhas e chapas de partículas. *Rio de Janeiro, 2005*, 186f.
- ROSA, M. D. F., SANTOS, F. D. S., MONTENEGRO, A., ABREU, F. D., CORREIA, D., ARAUJO, F. D. & NOROES, E. D. V. 2001. Caracterização do pó da casca de coco verde usado como substrato agrícola. *Embrapa Agroindústria Tropical. Comunicado Técnico*.
- ROSA, S. M. L. 2012. *Isolamento de nanocristais de celulose de resíduos agrícolas e emprego em nanocompósitos de polipropileno*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- SATYANARAYANA, K. G., ARIZAGA, G. G. & WYPYCH, F. 2009. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview. *Progress in polymer science*, 34, 982-1021.

- WEN, T., FAN, Q., TAN, X., CHEN, Y., CHEN, C., XU, A. & WANG, X. 2016. A core-shell structure of polyaniline coated protonic titanate nanobelt composites for both Cr (VI) and humic acid removal. *Polymer Chemistry*, 7, 785-794.
- YANG, J., ZHAO, Y., MA, S., ZHU, B., ZHANG, J. & ZHENG, C. 2016. Magnetic biochar from waste biomass by simultaneous activation and magnetization for mercury removal from coal combustion flue gas. *Environ. Sci. Technol.*, 50, 12040-12047.
- ZHANG, Y., YE, Y., LIU, Z., LI, B., LIU, Q., LIU, Q. & LI, X. 2016. Monodispersed hierarchical aluminum/iron oxides composites micro/nanoflowers for efficient removal of As(V) and Cr(VI) ions from water. *Journal of Alloys and Compounds*, 662, 421-430.
- ZHONG, L. S., HU, J. S., LIANG, H. P., CAO, A. M., SONG, W. G. & WAN, L. J. 2006. Self-Assembled 3D flowerlike iron oxide nanostructures and their application in water treatment. *Advanced Materials*, 18, 2426-2431.

1. COMPROVANTE DE DEPÓSITO DE PEDIDO DE PATENTE JUNTO AO INPI



04/05/2016

870160017704

17:44



00.000.2.2.16.0214797.8

Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2016 010107 7

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 13031547000104

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Associação com intuito não econômico

Endereço: Cidade Universitária, "Prof. José Aloísio de Campos", Jardim Rosa Elze, São Cristóvão, Aracaju, Sergipe.

Cidade: São Cristóvão

Estado: SE

CEP: 49100000

País: Brasil

Telefone: (79)2105 6865

Fax:

Email: cinttec.ufs@gmail.com

Dados do Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): PRODUÇÃO DE BIOSORVENTE MAGNETIZADO A BASE DE BIOPOLÍMEROS DO TIPO POLISSACARÍDEO, PARA REMOÇÃO DE CRÔMIO (VI) DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

Dados do Inventor (72)

Inventor 1 de 2

Nome: ANTONIO WILSON MACEDO DE CARVALHO COSTA

CPF: 41689283572

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Engenheiro, arquiteto e afins

Endereço: Rua Alferes José Pedro de Brito, nº 100 - Residencial Jouberto Uchoa, Edifício Marília, apto. 1003

Cidade: Aracaju

Estado: SE

CEP: 49032-010

País: BRASIL

Telefone: (79) 999 817759

Fax:

Email: awilson@infonet.com.br

Inventor 2 de 2

Nome: ROBERTO RODRIGUES DE SOUZA

CPF: 51669919587

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Professor do ensino superior

Endereço: Avenida Adélia Franco, nº 3720, Edifício Nápoles, apto. 703, Bairro Inácio Barbosa

Cidade: Aracaju

Estado: SE

CEP: 49040-020

País: BRASIL

Telefone: (79) 999 775146

Fax:

Email: rrsouza@ufs.br

2. RELATÓRIO DESCRITIVO

PRODUÇÃO DE BIOSSORVENTE MAGNETIZADO, A BASE DE BIOPOLÍMEROS DO TIPO POLISSACARÍDEO, PARA REMOÇÃO DE CRÔMIO (VI) DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

CAMPO DA INVENÇÃO

001 A presente invenção refere-se ao desenvolvimento de um novo bioissorvente, a base de fibras de *Cocos nucifera*, provenientes de rejeitos agroindustriais com comportamento superparamagnético, através da incorporação de nanopartículas de magnetita para processos de remediação de crômio (VI) de efluentes industriais, como alternativa tecnológica e economicamente viável, sem geração de resíduos secundários.

002 Essa importância ambiental deve-se à tendência de acumulação do crômio em órgãos vitais de humanos e animais causando problemas severos a saúde, como: irritações à pele, danos renais, hepáticos, gastrointestinais, cardiovasculares e câncer pulmonar. (BHATTACHARYA, 2008).

FUNDAMENTAÇÃO DA INVENÇÃO

003 O desenvolvimento industrial dos últimos anos, há uma crescente carga de metais pesados, especialmente o crômio (VI), descartados ao meio ambiente, sendo necessário o estudo de novas técnicas e processos de remoção destas cargas poluidoras dos efluentes industriais. A quantidade desses rejeitos tende a aumentar ainda mais devido ao desenvolvimento econômico da sociedade.

004 Esse projeto propõe à produção de um bioissorvente a base de biopolímeros do tipo polissacarídeo provenientes de rejeitos agrícolas de fibras de *Cocos nucifera* com características magnéticas capaz de adsorver íons crômio (VI) em efluentes, facilmente aplicável a indústrias, como uma alternativa técnica e econômica viável, ampliando as estratégias de controle de poluentes e minimizando os impactos ambientais.

005 Os biopolímeros do tipo polissacarídeo, como uma classe de macromoléculas naturais, apresentam capacidade extremamente bioativa, podendo ser encontrados em grandes quantidades em rejeitos provenientes das agroindústrias. Esses resíduos são biodegradáveis, com baixo custo e apresentam afinidade por metais e grupos orgânicos, com grande disponibilidade de celulose, quitina e quitosana, reconhecidos adsorvedores de metais pesados.

006 Este novo bioissorvente a base de biopolímeros do tipo polissacarídeo provenientes de resíduos combinado com nanopartículas de magnetita, apresenta uma matriz orgânica, composta por rejeitos de fibras de *Cocos nucifera*, reaproveitando os resíduos da agroindústria e a matriz inorgânica composta por magnetita sintetizada, por precipitação simultânea, em solução a pH controlado contendo íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} em baixas concentrações de forma a prover propriedade magnética à biomassa

007 Diante do exposto, desenvolveu-se a presente invenção com o objetivo de oferecer à população um novo bioissorvente com comportamento magnético, de custo reduzido, e alta capacidade adsorativa, além de minimizar possíveis impactos ambientais que poderiam ser provocados pelo descarte deste resíduo

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

008 A presente invenção refere-se ao desenvolvimento de um novo bioissorvente, a base de fibras de *Cocos nucifera*, provenientes de rejeitos agroindustriais com comportamento superparamagnético, através da incorporação de nanopartículas de magnetita para processos de remediação de crômio (VI) de efluentes industriais. O processo de produção deste novo bioissorvente foi feito utilizando rejeitos de *Cocos nucifera*, provenientes de agroindústrias, previamente limpos e com tamanho, forma e dimensões padronizadas, utilizando-se as seguintes etapas: (1) preparação do meio reacional com os resíduos de fibras de *Cocos nucifera*, tanto na forma de fibras, quanto em pó, solução de cloreto de ferro III hexahidratado e solução de cloreto de ferro II tetra hidratado, com aquecimento a 70°C, durante 30 minutos; (2) adição de NaOH até pH 11, (3) aquecimento a 70°C, durante 30 minutos; (4) resfriamento gradual até a temperatura ambiente (27°C + ou - 2°C); (5) liofilização a 80 µm Hg por 90 minutos (rota 1), ou secagem em estufa 75° C por 2 horas (rota 2) ou secagem natural por quatro dias a temperatura ambiente (rota 3), (6) lavagem com água destilada até neutralização do pH e secagem a temperatura ambiente. Esta invenção trata do aproveitamento do resíduo agroindustrial das fibras de *Cocos nucifera* para o desenvolvimento de um processo de produção de um novo bioissorvente com propriedades adsorativas para remover metais pesados, especialmente o crômio (VI), presente em efluentes industriais. O uso deste resíduo reduz os problemas de ordem ambiental, tanto por reaproveitar o resíduo da agroindústria, quanto pela possibilidade de obtenção de um produto com elevado valor agregado podendo ser reciclado e permitindo a recuperação dos metais pesados, sem a geração de resíduos secundários.

DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

009 As FIGURAS 1 e 2 representam o processo de preparação preliminar dos rejeitos de fibras de *Cocos nucifera*.

010 As FIGURAS 3, 4 e 5 representam a visão geral do processo, respectivamente, utilizando-se o processo de liofilização, descritos na rota 1, o processo de secagem em estufa, demonstrado na rota 2 e o processo de secagem natural, discriminado como rota 3.

011 Os resíduos das fibras de *Cocos nucifera*, após (1) lavagem com água e (2) determinação do tamanho, forma e dimensões são acondicionados no meio reacional (3) e, depois recebem a (4) adição de NaOH, seguida de aquecimento (5) e posterior resfriamento (6) gradual até a temperatura ambiente. Nesta fase se determina as possíveis rotas de síntese, podendo ser: (8a) liofilização a 80 µm Hg por 90 minutos (rota 1); ou

(8b) secagem em estufa 75° C por 2 horas (rota 2) ou (8c) secagem natural por quatro dias a temperatura ambiente (rota 3), seguida por (9) lavagem com água destilada até a neutralização do pH (10) e posterior secagem (11), a temperatura ambiente.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

012 O processo de produção deste novo bioissorvente foi feito utilizando rejeitos de fibras de *Cocos nucifera*, provenientes de agroindústrias, previamente limpos e com tamanho, forma e dimensões padronizadas, utilizando-se as seguintes etapas: (1) preparação do meio reacional em fase líquida, em 250 mL de água, como solvente, contendo os resíduos de fibras de *Cocos nucifera*, (podendo ser, tanto na forma de fibras, quanto na forma de em pó) com 10.000 ppm de resíduos de fibras de *Cocos nucifera*, 3 ppm de solução de cloreto de ferro III hexahidratado e 2 ppm de solução de cloreto de ferro II tetra hidratado em aquecimento a 70°C, durante 30 minutos em agitação de 250 rpm, em Becker de 500 mL, (2) adição de NaOH, através de gotejamento lento, em bureta, até pH 11, em aquecimento contínuo (3) a temperatura de 70°C, durante 30 minutos em agitação de 250 rpm, posterior resfriamento (4) gradual até a temperatura ambiente (27°C + ou - 2°C).

013 Nesta etapa, pode ser utilizada a seguintes rotas: (5) liofilização a 80 µm Hg por 90 minutos (rota 1); ou secagem em estufa 75° C por 2 horas (rota 2) ou secagem natural por quatro dias a temperatura ambiente (rota 3). Após incorporação da magnetita, faz-se a lavagem do excesso e a neutralização do pH, realizando lavagem com água destilada (6) até neutralização do pH, seguida de secagem a temperatura ambiente.

014 Esta invenção trata do aproveitamento do resíduo agroindustrial de fibras de *Cocos nucifera* para o desenvolvimento de um processo de produção de um novo bioissorvente com propriedades adsorptivas para remover metais pesados, especialmente o cromo(VI), presente em efluentes industriais. O uso deste resíduo reduz os problemas de ordem ambiental, tanto por reaproveitar o resíduo da agroindústria, quanto pela possibilidade de obtenção de um produto com elevado valor agregado podendo ser reciclado e permitindo a recuperação dos metais pesados, sem a geração de resíduos secundários.

015 O desempenho do bioissorvente foi avaliado quanto a capacidade de adsorção do cromo (VI), o efeito do pH do meio, a predominância da espécie do íon cromo (VI) adsorvida, a dose do adsorbato a ser aplicada, o efeito do tempo de contato e a capacidade de magnetização. Os melhores resultados para a fibra de *Cocos nucifera* foi de 85,18% de adsorção pela fibra e até 93,27 % de adsorção pela fase em pó.

016 Em relação ao estudo de pH do meio para o processo de adsorção, verificou-se que o valor recomendado para o uso da fibra de *Cocos nucifera*, situa-se na faixa de 2,0 a 7,0, induz-se que a principal espécie adsorvida pelas fibras de *Cocos nucifera* é o íon $(\text{HCrO}_4)^-$ em tempo aproximado para saturação da absorção em torno de 140 minutos, em testes cinéticos realizados com o pó em dimensões de 2,36 mm, pH de 2,0, temperatura de 30°C com amostras em repouso.

017 Para produzir efeito magnético as fibras orgânicas, foram realizados ensaios de coprecipitação de óxidos de ferro combinados nos sítios ativos das fibras de *Cocos*

nucifera que foram bem sucedidos com a apresentação de comportamento magnético com campo de variando de 4,2 a 6,9 emu/g.

018 Em todas as condições do planejamento experimental houve magnetização das fibras, sendo o rejeito das fibras de *Cocos nucifera* como matriz orgânica com características magnéticas de campo variando de 4,2 a 6,9 emu/g que apresentaram as mais altas capacidades de adsorção de crômio (VI), na ordem de até 85%, em forma de fibra e de até 93% em fase de pó. Além disso, as fibras de *Cocos nucifera* apresentaram propriedades de anisotropia do campo magnético, aumentando sua possibilidade de aplicação.

3 FIGURAS

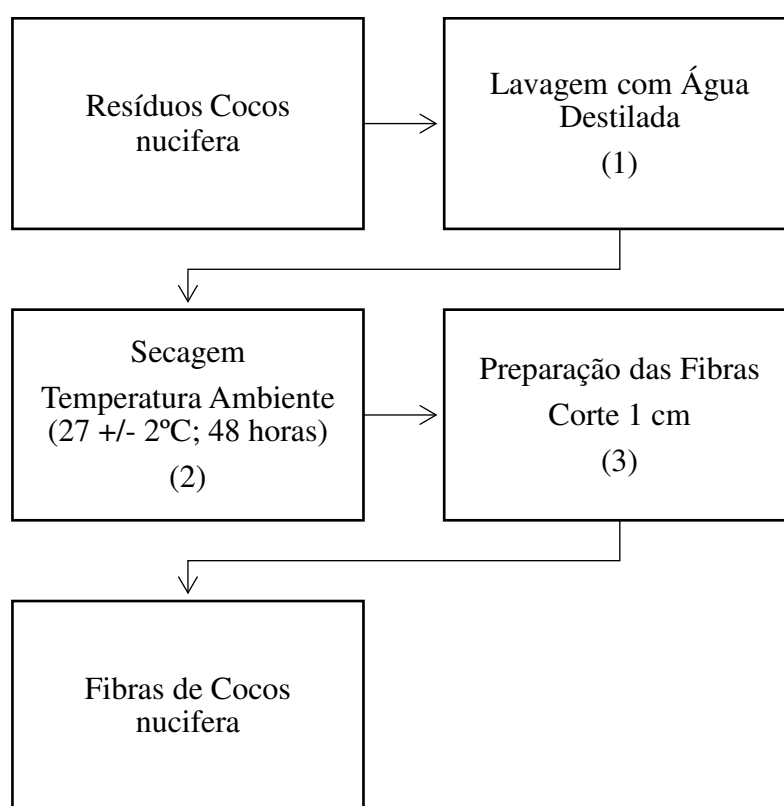


FIG 1

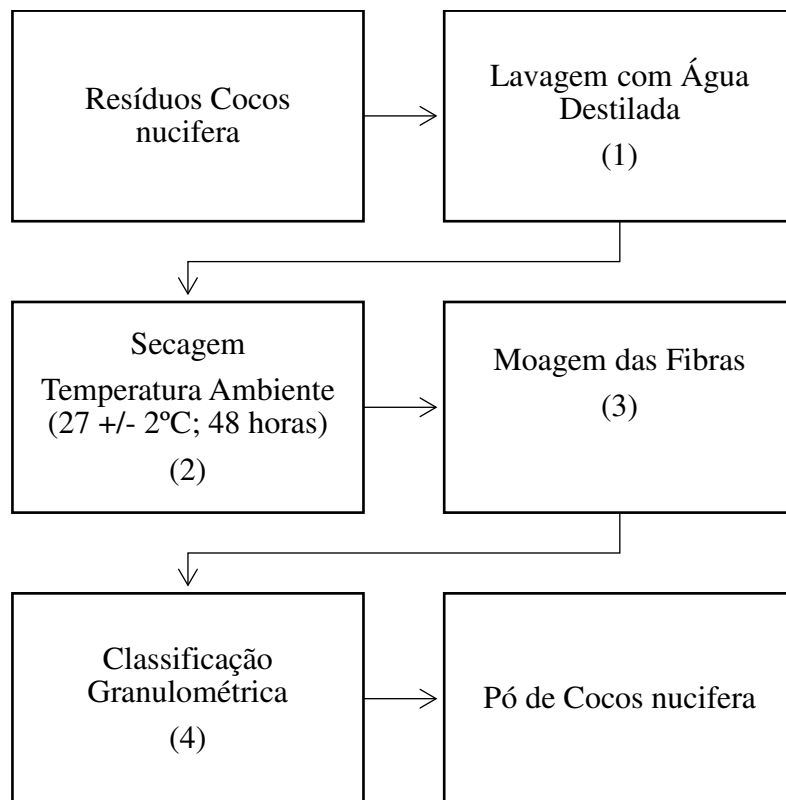


FIG 2

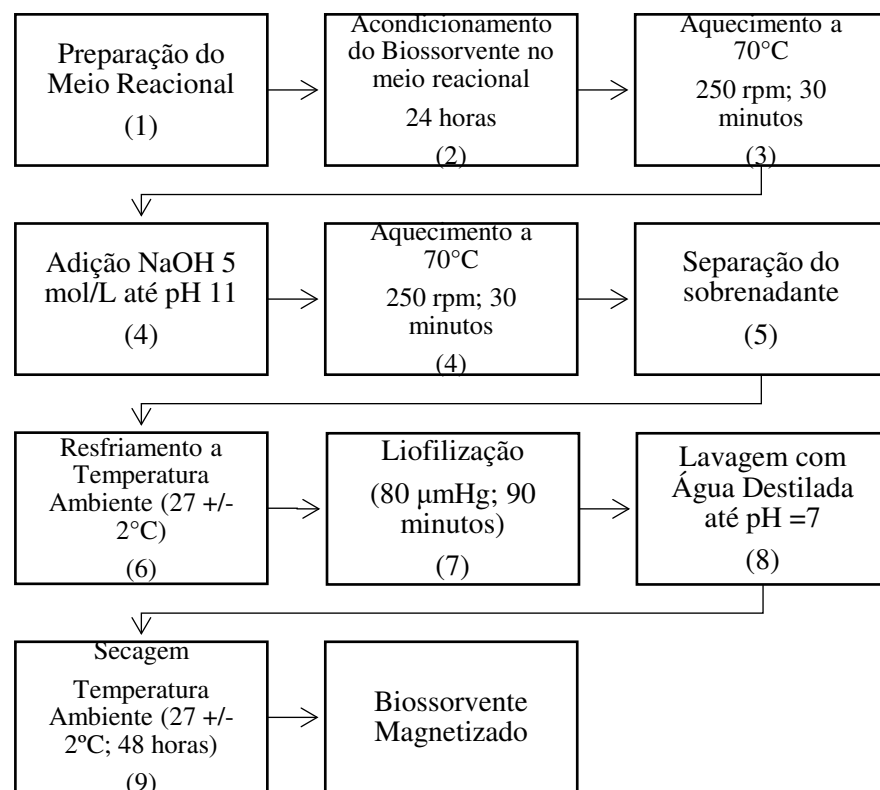


FIG 3

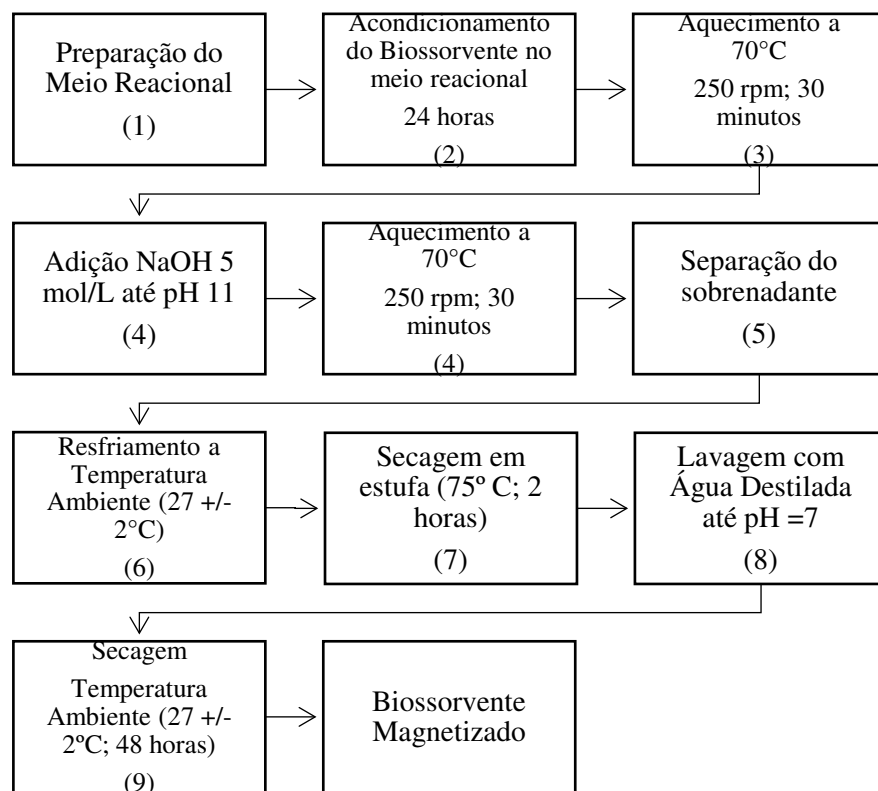


FIG 4

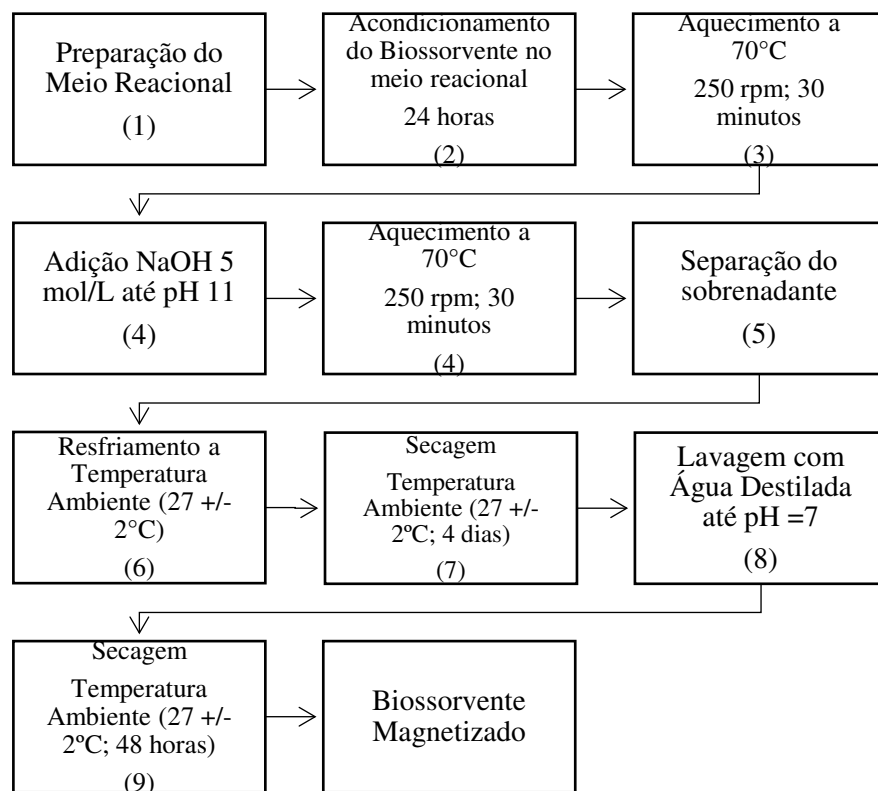


FIG 5

4 REIVINDICAÇÕES

1. PRODUÇÃO DE BIOSSORVENTE MAGNETIZADO, A BASE DE BIOPOLÍMEROS DO TIPO POLISSACARÍDEO, PARA REMOÇÃO DE CRÔMIO (VI) DE EFLUENTES INDUSTRIAIS, constituído por uma matriz orgânica composta por fibras de *Cocos nucifera* e uma matriz inorgânica composta por nanopartículas de magnetita, via processo de coprecipitação das nanopartículas de magnetita no biopolímero, obtido a partir de rejeitos agroindustriais.
2. PRODUÇÃO DE BIOSSORVENTE MAGNETIZADO, A BASE DE BIOPOLÍMEROS DO TIPO POLISSACARÍDEO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado, preferencialmente, pelo processo de coprecipitação e liofilização ser feito com meio reacional em solução, preferencialmente, contendo: proporcionalmente 10.000 ppm de resíduos de *Cocos nucifera*, na forma de fibras (previamente limpos e com dimensões iguais), 3 ppm de solução de cloreto de ferro III hexahidratado e 2 ppm de solução de cloreto de ferro II tetra hidratado, com aquecimento a 70°C, durante 30 minutos, através das etapas: adição de NaOH até pH 11, aquecimento, resfriamento, liofilização, lavagem com água destilada e secagem a temperatura ambiente.
3. PRODUÇÃO DE BIOSSORVENTE MAGNETIZADO, A BASE DE BIOPOLÍMEROS DO TIPO POLISSACARÍDEO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado, preferencialmente, pelo processo de coprecipitação e liofilização ser feito com meio reacional em solução, preferencialmente, contendo: proporcionalmente 10.000 ppm de resíduos de *Cocos nucifera*, na forma de pó (previamente limpos e com granulometria homogênea), 3 ppm de solução de cloreto de ferro III hexahidratado e 2 ppm de solução de cloreto de ferro II tetra hidratado, com aquecimento a 70°C, durante 30 minutos, através das etapas: adição de NaOH até pH 11, aquecimento, resfriamento, liofilização, lavagem com água destilada e secagem a temperatura ambiente.
4. PRODUÇÃO DE BIOSSORVENTE MAGNETIZADO, A BASE DE BIOPOLÍMEROS DO TIPO POLISSACARÍDEO, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo processo de liofilização ser realizado, preferencialmente, na pressão de 80 µm Hg por 90 minutos.
5. PRODUÇÃO DE BIOSSORVENTE MAGNETIZADO, A BASE DE BIOPOLÍMEROS DO TIPO POLISSACARÍDEO, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo processo de liofilização ser realizado preferencialmente, na pressão de 80 µm Hg por 90 minutos.
6. PRODUÇÃO DE BIOSSORVENTE MAGNETIZADO, A BASE DE BIOPOLÍMEROS DO TIPO POLISSACARÍDEO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo processo de coprecipitação e secagem em estufa ser feito com meio reacional em solução, preferencialmente, contendo: proporcionalmente 10.000 ppm de resíduos de *Cocos nucifera*, na forma de fibras (previamente limpos e com dimensões iguais), 3 ppm de solução de cloreto de ferro III hexahidratado e 2 ppm de solução de cloreto de ferro II tetra hidratado, com aquecimento a 70°C, durante 30 minutos, através das etapas: adição de NaOH até pH 11, aquecimento, resfriamento, secagem em estufa, lavagem com água destilada e secagem a temperatura ambiente.
7. PRODUÇÃO DE BIOSSORVENTE MAGNETIZADO, A BASE DE

BIOPOLÍMEROS DO TIPO POLISSACARÍDEO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo processo de coprecipitação e secagem em estufa ser feito com meio reacional em solução, contendo: resíduos de *Cocos nucifera*, na forma de pó (previamente limpos e granulometria homogênea), solução de cloreto de ferro III hexahidratado e solução de cloreto de ferro II tetra hidratado, com aquecimento a 70°C, durante 30 minutos, através das etapas: adição de NaOH até pH 11, aquecimento, resfriamento, secagem em estufa, lavagem com água destilada e secagem a temperatura ambiente.

8. PRODUÇÃO DE BIOSSORVENTE MAGNETIZADO, A BASE DE BIOPOLÍMEROS DO TIPO POLISSACARÍDEO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo processo de secagem em estufa ser realizado, preferencialmente, na temperatura de 75°C por 2 horas.

9. PRODUÇÃO DE BIOSSORVENTE MAGNETIZADO, A BASE DE BIOPOLÍMEROS DO TIPO POLISSACARÍDEO, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo processo de secagem em estufa ser realizado, preferencialmente, na temperatura de 75°C por 2 horas.

10. PRODUÇÃO DE BIOSSORVENTE MAGNETIZADO, A BASE DE BIOPOLÍMEROS DO TIPO POLISSACARÍDEO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo processo de coprecipitação e secagem gradual a temperatura ambiente ser feito com meio reacional em solução, contendo: proporcionalmente 10.000 ppm de resíduos de *Cocos nucifera*, na forma de fibras (previamente limpos e com dimensões iguais), 3 ppm de solução de cloreto de ferro III hexahidratado e 2 ppm de solução de cloreto de ferro II tetra hidratado, com aquecimento a 70°C, durante 30 minutos, através das etapas: adição de NaOH até pH 11, aquecimento, resfriamento, secagem a temperatura ambiente, lavagem com água destilada e nova secagem a temperatura ambiente.

11. PRODUÇÃO DE BIOSSORVENTE MAGNETIZADO, A BASE DE BIOPOLÍMEROS DO TIPO POLISSACARÍDEO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo processo de coprecipitação e secagem gradual a temperatura ambiente ser feito com meio reacional em solução, contendo: proporcionalmente 10.000 ppm de resíduos de *Cocos nucifera*, na forma de pó (previamente limpos e granulometria homogênea), 3 ppm de solução de cloreto de ferro III hexahidratado e 2 ppm de solução de cloreto de ferro II tetra hidratado, com aquecimento a 70°C, durante 30 minutos, através das etapas: adição de NaOH até pH 11, aquecimento, resfriamento, secagem a temperatura ambiente, lavagem com água destilada e nova secagem a temperatura ambiente.

12. PRODUÇÃO DE BIOSSORVENTE MAGNETIZADO, A BASE DE BIOPOLIMEROS DO TIPO POLISSACARÍDEO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo processo de adição de NaOH ser realizado, preferencialmente, com solução 5 mol/L até pH 11.

13. PRODUÇÃO DE BIOSSORVENTE MAGNETIZADO, A BASE DE BIOPOLÍMEROS DO TIPO POLISSACARÍDEO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado, preferencialmente, pelo aquecimento do meio reacional a 70°C, em velocidade homogênea de 250 rpm, com tempo de 30 minutos antes do processo de adição de NaOH, mantendo a mesma velocidade por mais 30 minutos, após se atingir o pH 11.

14. PRODUÇÃO DE BIOSSORVENTE MAGNETIZADO, A BASE DE BIOPOLÍMEROS DO TIPO POLISSACARÍDEO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado, preferencialmente, pelo acondicionamento prévio das fibras de *Cocos nucifera* no meio reacional por 24 horas, antes da incorporação das nanopartículas de magnetita.
15. PRODUÇÃO DE BIOSSORVENTE MAGNETIZADO, A BASE DE BIOPOLÍMEROS DO TIPO POLISSACARÍDEO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela lavagem do bioissorvente produzido até atingir, preferencialmente, o pH neutro.
16. PRODUÇÃO DE BIOSSORVENTE MAGNETIZADO, A BASE DE BIOPOLÍMEROS DO TIPO POLISSACARÍDEO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela adição de ácido, sobre o bioissorvente produzido até atingir, preferencialmente, o valor de pH igual a 2.
17. PRODUÇÃO DE BIOSSORVENTE MAGNETIZADO, A BASE DE BIOPOLÍMEROS DO TIPO POLISSACARÍDEO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela adição de ácido, preferencialmente, ácido clorídrico, sobre o bioissorvente produzido até atingir, preferencialmente, o valor de pH igual a 2.
18. PRODUÇÃO DE BIOSSORVENTE MAGNETIZADO, A BASE DE BIOPOLÍMEROS DO TIPO POLISSACARÍDEO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela adição de base, sobre o bioissorvente produzido até atingir, preferencialmente, o valor de pH igual a 12.
19. PRODUÇÃO DE BIOSSORVENTE MAGNETIZADO, A BASE DE BIOPOLÍMEROS DO TIPO POLISSACARÍDEO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela adição de base, preferencialmente, hidróxido de sódio, sobre o bioissorvente produzido até atingir, preferencialmente, o valor de pH igual a 12.

5 RESUMO

PRODUÇÃO DE BIOSSORVENTE MAGNETIZADO A BASE DE BIOPOLÍMEROS DO TIPO POLISSACARÍDEO, PARA REMOÇÃO DE CRÔMIO (VI) DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

A presente invenção refere-se ao desenvolvimento de um novo biossorvente com fibras de *Cocos nucifera*, provenientes de rejeitos agroindustriais, de comportamento superparamagnético, através da incorporação de nanopartículas de magnetita para processos de remediação de crômio (VI) de efluentes industriais, como alternativa tecnológica e economicamente viável, sem geração de resíduos secundários. O processo de produção deste novo biossorvente, envolve: (1) preparação do meio reacional com os resíduos de fibras de *Cocos nucifera*, tanto na forma de fibras, quanto em pó, solução de cloreto de ferro III hexahidratado e solução de cloreto de ferro II tetra hidratado, com aquecimento a 70°C, durante 30 minutos; (2) adição de NaOH até pH 11; (3) aquecimento a 70°C, durante 30 minutos; (4) resfriamento gradual até a temperatura ambiente (27°C + ou - 2°C); (5) liofilização a 80 µm Hg por 90 minutos (rota 1), ou secagem em estufa 75° C por 2 horas (rota 2) ou secagem natural por quatro dias a temperatura ambiente (rota 3); (6) lavagem com água destilada até neutralização do pH e secagem a temperatura ambiente. Espera-se, assim, reduzir problemas de ordem ambiental.

CONCLUSÃO

Os experimentos realizados mostraram uma elevada capacidade de remoção de cromo hexavalente, Cr(VI), pela Fibra de *Cocos nucifera* tanto *in natura*, quanto magnetizada.

A fibra de *Cocos nucifera* após incorporação das nanopartículas de magnetita, apresenta modificações na sua composição elementar, apresentando comportamento superparamagnético, com capacidade de campo magnético da ordem de 4,97 emu.g⁻¹.

De um modo geral, observou-se que os bioissorvente são materiais porosos, constituído por veios e fibras tubulares ao longo de toda superfície do adsorvente. Nas fibras magnetizadas, embora ocorra redução da porosidade, devido a ocupação dos poros pelas nanopartículas (NPs) de magnetita, as suas dimensões menores que 2 µm ao longo de toda a superfície, funciona como um recheio, melhorando a bioissorção. Os ensaios de fluorescência de raios-X e as análises termogravimétricas, estimaram a quantidade de magnetita de aproximadamente 3% em peso.

O estudo de cinética indicou que o equilíbrio de bioissorção foi atingido em um tempo menor que vinte minutos, em pH igual a 2,0, atingindo valores de saturação no equilíbrio de 23,87 mg de cromo hexavalente, Cr(VI) por grama de bioissorvente *in natura* e de 87,38 mg de cromo hexavalente, Cr(VI) para o bioissorvente magnetizado, sendo observado que o processo de magnetização pelas nanopartículas de magnetita aumenta em aproximadamente quatro vezes a taxa de bioissorção.

A importância do pH na bioissorção ficou comprovada, sendo observado o valor ótimo de pH igual a dois como o de melhor eficiência adsorptiva. Neste valor a espécie predominante é o (HCrO₄)⁻ com cerca de 90 %, provenientes da ionização do ácido crômico, H₂CrO₄, e da protonação dos ânions de dicromato (Cr₂O₇)⁻².

A análise de infravermelho pode se verificar a presença de grupos funcionais como carbonilas, carboxilas, fenóis, ésteres, polissacarídeos, hidroxila.

Revelou-se como mecanismo de bioissorção principal a ocorrência de um possível processo de clivagem das estruturas celulósicas, em maior quantidade na fibra magnetizada, resultando no aumento de frações de outros polissacarídeos, evidenciando prováveis efeitos de contra íons, devido a alteração das cargas superficiais pela presença das nanopartículas, aumentando o estiramento das ligações C-H dos alcanos dos carboidratos (celulose e hemicelulose) e do anel aromático da lignina e facilitando o estiramento de C=O de cetona e aldeído conjugados que podem formar a cadeia de lignina e hemicelulose; deformação H- O-H de H₂O adsorvido, com possíveis regiões de protonação com consequente aumento dos sítios ativos em adsorver espécies de caráter eletronegativos, promovendo maior adsorção do Cr(VI), na forma de (HCrO₄)⁻ e (Cr₂O₇)⁻² pela fibra magnetizada, principalmente pelas estruturas da celulose e hemicelulose.

Os resultados neste trabalho demonstram a possibilidade de utilização da fibra de *Cocos nucifera* como material biossorvente, se constituindo em opção para o tratamento de efluentes líquidos contaminados por cromo hexavalente, Cr(VI), principalmente pela incorporação de nanopartículas as fibras, aproveitando essa biomassa dos resíduos agroindustriais e utilizando no desenvolvimento de um novo biossorvente magnético para o tratamento de efluentes líquidos, de fácil aplicabilidade e baixo custo, remediando sérios problemas ambientais.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados desta pesquisa, apresentam-se as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Testar outros processos de síntese de incorporação das nanopartículas de magnetita nas fibras do *Cocos nucifera* através de outras rotas físico químicas de obtenção do bioissorvente magnetizado.
- Quantificar o magnetismo de outras rotas de obtenção do bioissorvente magnetizado.
- Realizar o processo de bioissorção em sistemas contínuos, em colunas, em série e em sistemas misto (batelada e coluna), para avaliar a capacidade de bioissorção do material produzido.
- Realizar ensaios de bioissorção utilizando outros íons metálicos ou compostos orgânicos, bem como outros materiais tóxicos presentes em efluentes industriais.
- Realizar ensaios de bioissorção multielementar, com outros íons metálicos, presentes nos efluentes industriais, para verificar a sua interferência no processo de bioissorção cromo hexavalente, Cr(VI), bem como de outras espécies estudadas.
- Realizar testes em escala piloto e com efluentes reais
- Realizar testes de conformidades do bioissorvente produzido.
- Realizar estudos de viabilidade econômica dos processos de produção do bioissorvente magnético e suas aplicações em escala piloto e industrial.